Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

160. BAND, 4. HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 3. MÄRZ 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München, 27 Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 160 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Paulik, F., J. Paulik und **L. Erdey,** Der Derivatograph. I. Mitteilung. Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausführung der Differentialthermoanalyse der thermogravimetrischen und der derivativ-thermogravimetrischen Untersuchungen. Mit 8 Textabbildungen 241

Meyer, S., und **O. G. Koch,** Maßanalytische Bestimmung von Phosphor und Arsen in unlegiertem Stahl nach dem Differenzverfahren mit Chinolin-ammoniummolybdat 253

Hahn, F. L., Schnellverfahren für das Untersuchungslaboratorium. I. Saccharinnachweis — II. Kalkbestimmung 259

Lilie, H., und **H. Rosin,** Die photometrische Bestimmung des Aluminiums in legierten Stählen. Mit 6 Textabbildungen 261

Grover, K. C., and **R. C. Mehrotra,** Alkaline Bromine as Volumetric Reagent, Analytical Applications. Part I. Estimation of Ammonia, Urea and Thiourea 267

Grover, K. C., and **R. C. Mehrotra,** Alkaline Bromine as Volumetric Reagent, Analytical Applications. Part II. Estimation of Isopropyl Alcohol and Acetone Singly as well as in Mixture 274

Michal, J., E. Pavlíková und **J. Zýka,** Die Bestimmung von Silber in Erzen. Mit 1 Textabbildung 277

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Der Derivatograph

I. Mitteilung

Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausführung der Differentialthermoanalyse, der thermogravimetrischen und der derivativ-thermogravimetrischen Untersuchungen

Von

F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. September 1957)

Seit Jahrzehnten verwenden die Forscher die Methoden der Differentialthermoanalyse und der Thermogravimetrie sonderbarerweise voneinander getrennt und nur in den seltensten Fällen werden die beiden Methoden gemeinsam zu wissenschaftlichen oder industriellen Untersuchungen herangezogen. Die Differentialthermoanalyse findet z. B. eine weitverbreitete Anwendung bei der Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung von Tonmineralien und Gesteinen, ohne daß man dabei die Methode der Thermogravimetrie benutzt, mit deren Hilfe man aber genaue gewichtsanalytische Messungen und stöchiometrische Rechnungen vornehmen könnte. Statt dessen hat man eine komplizierte und wenig genaue Berechnungsmethode ausgearbeitet, die auf der Messung der durch die differentialthermoanalytischen Kurven begrenzten Fläche beruht. Auf anderen Gebieten wird demgegenüber die thermogravimetrische Methode bevorzugt, wobei auf die Möglichkeit verzichtet wird, die mit Gewichtsänderungen nicht verbundenen Zustandsänderungen (Umkristallisation) und die durch Änderungen in der Wärmeleitfähigkeit der Probe hervorgerufenen Erscheinungen (Sintern) beobachten zu können.

Das Verzichten auf die gegenseitigen Vorteile hat dabei doch seinen praktischen Grund, nämlich den, daß die Versuchsergebnisse in den meisten Fällen nur mit den größten Schwierigkeiten in Einklang gebracht werden können, teils wegen der Charakterverschiedenheiten der beiden Kurven, teils wegen der zwischen den entsprechenden „charakteristischen Temperaturen" sich zeigenden bedeutenden Abweichungen.

Mathematisch kann die thermogravimetrische Kurve als die primitive Funktion der Gewichtsänderung, die Kurve der Differentialthermo-

analyse als der Differenzquotient der Wärmegehaltänderung betrachtet werden. Charakter und Verlauf der beiden Kurven sind voneinander vollständig verschieden, wodurch wie gesagt der Vergleich der Kurven sehr schwierig ist. Mit der von uns vor kurzem ausgearbeiteten Methode der derivativen Thermogravimetrie[5,6] gelingt es aber, das Problem zu lösen und die erwähnten Schwierigkeiten zu beseitigen. Mit Hilfe der derivierenden Thermowaage erhält man nämlich neben der thermogravimetrischen Kurve unmittelbar auch ihre derivierte Kurve. Die Differenz- und Differentialquotienten der Wärmegehalt- bzw. Gewichtsänderungen besitzen bereits den gleichen Charakter, ihrem Vergleich stehen also keine Schwierigkeiten mehr im Wege.

Wir beobachteten[3,4], daß die den Beginn, die maximale Geschwindigkeit oder die Beendigung der einzelnen Umwandlungsprozesse anzeigenden „charakteristischen Temperaturen" auf den Kurven der Differentialthermoanalyse oft um 50—100° C höhere Werte zeigten als diejenigen der thermogravimetrischen Kurven. Eine Fehlerursache liegt darin, daß bei der ersten Methode die Temperatur im Inertstoff (neuerdings in der Probe[7]), bei der zweiten Methode dagegen im Ofen gemessen wird. Außerdem haben wir aber durch Versuche bewiesen, daß der Hauptfehler durch die zum Gleichgewicht führenden Eigenschaften der Reaktionen und durch die Verschiedenheit der Versuchsumstände hervorgerufen wird. Bei der Differentialthermoanalyse wird nämlich die Probe in eine enge und tiefe Bohrung gestopft und die während der Reaktion entweichenden Gase oder Dämpfe vertreiben aus der dichten Substanz die Luft, wodurch der Partialdruck den äußeren Luftdruck erreicht, was dann natürlicherweise den Zersetzungsvorgang zurückdrängt. Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen wird dagegen die Substanz in einen niedrigen Tiegel ganz lose hineingesetzt, wodurch die Ausbildung einer derartigen Gasatmosphäre beseitigt wird und die Substanz mit dem entweichenden Gas oder Dampf bei einem niedrigeren Partialdruck Gleichgewicht erhält.

Die Durchführung der Messungen mit Hilfe zweier verschiedener Apparaturen ist langwierig und das Aufzeichnen der Meßergebnisse durch einfaches Ablesen der Meßgeräte ist sehr unbequem und in gewissen Fällen auch unsicher. Deswegen haben wir einen Apparat konstruiert, der die thermogravimetrischen (*TG*) bzw. die derivativthermogravimetrischen (*DTG*) Untersuchungen und die Differentialthermoanalyse (*DTA*) gleichzeitig verrichtet, die erwähnten Fehler beseitigt und die Meßergebnisse automatisch registriert. Dieser Apparat wird von uns „Derivatograph" genannt*.

* Zur Patentierung angemeldet am 26. Oktober 1955 bei dem Ungarischen Erfindungsamt unter No. 2251/PA-417. Hergestellt durch „Orion GV. E. M." Budapest, Lágymányosi-ut 15.

Beschreibung des Apparates

Die Konstruktion des Derivatographs ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Wie ersichtlich, ist in die Bohrung des Porzellanstabes (3) unserer derivierenden Thermowaage[5] (einer modifizierten, luftgebremsten, automatischen analytischen Waage) ein Thermoelement (4) so eingefädelt, daß seine Lötstelle in den Mittelpunkt des auf das Ende des Porzellanstabes gesetzten Tiegels (5) reicht, der die zu untersuchende

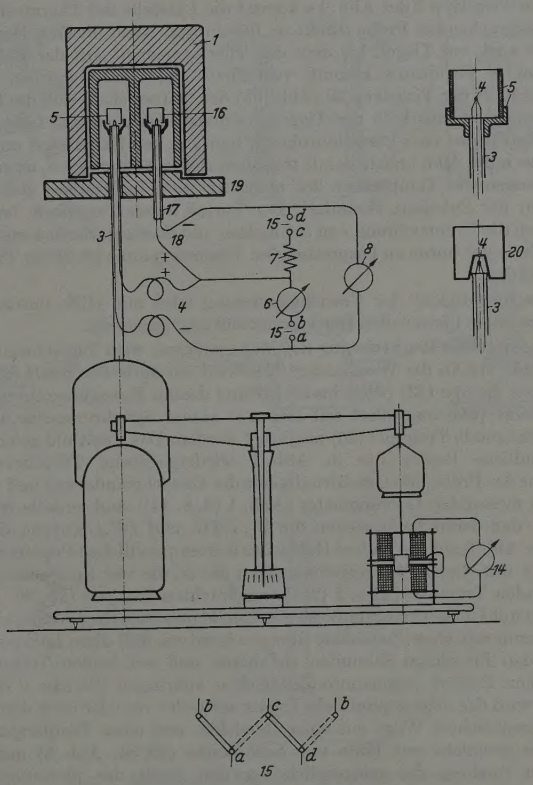


Abb. 1. Aufbau des Derivatographs

Substanz enthält. Für den Inertstoff wird ein zweiter Tiegel von derselben Größe und Gestalt (16) in den Ofen (1) gebracht und ebenso auf dem Ende eines Porzellanstabes (17) befestigt. Dieser Porzellanstab wird samt dem eingefädelten Thermoelement (18) an dem Ofengestell (19) befestigt. Die Pole der Thermoelemente sind gegeneinander geschaltet. In dem Stromkreis befindet sich, wie man aus der Abbildung entnimmt, ein auf Temperatur kalibriertes Millivoltmeter (6), ein Galvanometer (8), ein kompensierender Widerstand (7) und eine Umschaltvorrichtung (15) (vgl. [3, 7]).

Eine gewisse Schwierigkeit machte die Ableitung des vom Thermoelement erzeugten Stromes vom Waagebalken, mit dem sich das Thermoelement bewegt. Wir fanden jedoch, daß die Waage in ihrer freien Bewegung durch torsionsfreie, dünne Spiraldrähte überhaupt nicht gestört wird, falls deren Enden in der Linie der Drehungsachsen der Waage befestigt werden. Obwohl man aus prinzipiellen Gesichtspunkten gegen die Stromableitung durch einfache dünne Drähte Einwendungen machen könnte, ist dies unter gegebenen Umständen doch praktisch durchführbar.

Bei dem Tiegeltyp 5 der Abb. 1a kommt die Lötstelle des Thermoelementes mit der zu untersuchenden Probe direkt in Berührung. Nach unseren Beobachtungen kann aber auch ein Tiegel, bei dem das Thermoelement mit der Substanz nicht unmittelbar in Berührung kommt, vorteilhaft angewendet werden. Eine solche Tiegelform stellt der Tiegeltyp 20 (Abb. 1b) dar, bei welchem sich die Lötstelle des Thermoelementes außerhalb des Tiegels, in dessen Einbuchtung befindet und nur die Temperatur des vom Porzellanrohr (3) und von der Tiegelwand umschlossenen Luftraumes mißt. Man erzielt damit trotzdem richtige Ergebnisse, da nach unseren Beobachtungen die Temperatur des umschlossenen Luftraumes sich gemäß der Temperatur der Substanz verändert. Der Vorteil dieser Tiegelform besteht darin, daß sie auch die Untersuchung von Schmelzen und flüssigen Stoffen ermöglicht. Bei der Aufnahme der unten zu besprechenden Thermogramme ist dieser Tiegeltyp (20) benutzt worden.

Die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung wird mit Hilfe unserer, auf dem Induktionssystem beruhenden Deriviervorrichtung[5] gemessen.

Die automatische Registrierung der Meßergebnisse wird folgendermaßen durchgeführt (Abb. 2): An die Waagezunge (21) wird ein optischer Spalt (22) befestigt, der mit einer Lampe (23) beleuchtet wird und dessen Bewegungen mit Hilfe eines Linsensystems (24) vergrößert auf eine mit einem Synchronmotor angetriebene photoregistrierende Trommel (25) projiziert werden. Das Spaltbild zeichnet auf das lichtempfindliche Papier die in Abb. 3 wiedergegebene *TG*-Kurve. Die die Temperatur der Probe, die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung und die Wärmedifferenzen messenden Galvanometer (Abb. 1 (6, 8, 14)) sind jenseits der Trommel so gesetzt, daß deren Lichtzeichen die *T*-, *DTG*- und *DTA*-Kurven des Thermogramms der Abb. 3 auf die andere Hälfte des lichtempfindlichen Papiers registrieren. Gleichzeitig mit diesen Messungen versehen die an die vier Spaltecken der photoregistrierenden Trommel [Abb. 2 (25)] angebrachten Lampen (29, 30, 31, 32), die durch einen mit Uhrwerkmechanik gesteuerten Momentschalter betätigt werden, das Thermogramm mit einer Zeitskala; dies geschieht so, daß diese Lampen in kurzen Zeitabständen für einige Sekunden aufblitzen und auf beiden Teilen des lichtempfindlichen Papiers sogenannte Zeitzeichen anbringen (Striche *c* der Abb. 3). Außerdem wird das lichtempfindliche Papier entweder vor oder nach den Messungen auf photographischem Wege mit einer Gewichts- und einer Temperaturskala versehen. Dies geschieht mit Hilfe von Schablonen (33, 34, Abb. 2) mit senkrecht kalibrierten Spalten, die gelegentlich vor den Spalt der photoregistrierenden Trommel geschoben und durch Lampen (35, 36) beleuchtet werden, während die Trommel selbst herumgedreht wird. Die Einteilungen der Schablone (33), die zum Linieren des die *TG*-Kurve darstellenden Thermogramms dient, wird gleichmäßig ausgebildet (Linien *a* der Abb. 3) und mit der Waagenempfindlichkeit abgestimmt (kalibriert). Die Einteilungen der anderen Schablone, die zur Linierung des die *T*-, *DTG*- und *DTA*-Kurven darstellenden Thermogramms herangezogen wird (Linien *b* der Abb. 3) müssen mit dem die Temperatur messenden Thermoelement bzw. Galvanometer abgestimmt werden.

Die Temperatureinteilung des nach den Versuchen entwickelten lichtempfindlichen Papiers wird folgendermaßen hergestellt. Aus dem Prinzip der beschriebenen

Temperaturmessung folgt, daß die Schnittpunkte der T-Kurve und der horizontalen Temperaturlinien (b) eindeutig diejenigen Zeitpunkte (c) angeben, bei welchen die Temperatur der Probe die entsprechenden Temperaturen erreicht. Durch diese Schnittpunkte werden derart Gerade (d) gezogen, daß diese je zwei von den zusammengehörigen Zeitzeichen (c) verbinden. Durch Vermittlung dieser Zeitpunkte können die fraglichen Temperaturen auf der TG-Kurve ausgesucht werden.

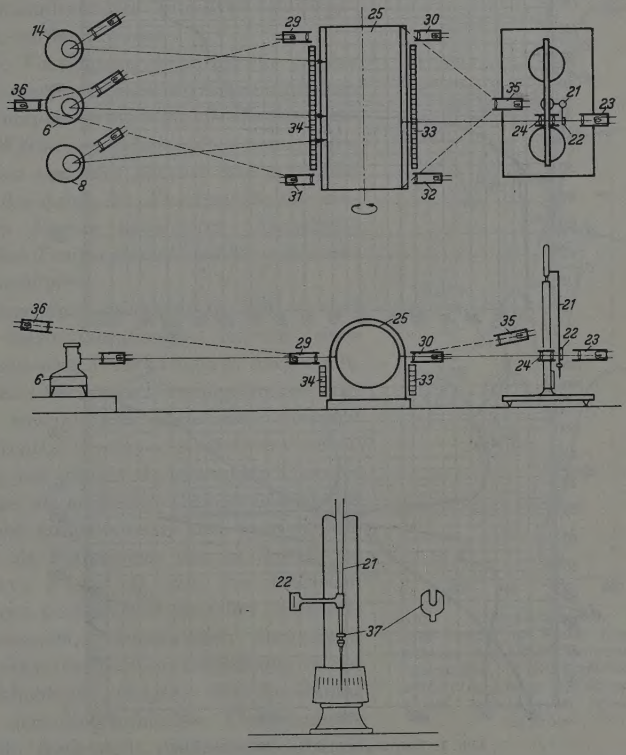


Abb. 2. Automatische Registrierung der Meßergebnisse

Demgemäß kann auf beiden Thermogrammen mit einer entsprechenden Genauigkeit die Temperatureinteilung (d) vorgenommen werden, mit deren Hilfe dann die in der Funktion der Zeit registrierten Kurven temperaturrichtig auswertbar sind.

Die Empfindlichkeit unseres Apparates läßt sich in weiten Grenzen verändern. Durch Wechsel der zur Herstellung der Temperaturlinien (b) dienenden Schablone (34) und Regulierung der Empfindlichkeit des temperaturmessenden Galvanometers (6) können die Umwandlungstemperaturen in beliebigen Temperaturbereichen zwischen 20—100° C und 20—1200° C mit einer Genauigkeit von 0,2% bestimmt werden. Die Gewichtsempfindlichkeit unserer Waage wird vor der

Messung mit Hilfe von auf die Waagezunge (21) gesetzten, kalibrierten Gewichten (37) reguliert, die der zu erwartenden Gewichtsänderung entsprechen. So kann die Größe der Gewichtsänderung in weiten Meßgrenzen (totales Ausschlagen der Waage bei 20—2000 mg Gewichtsänderung) mit einer Genauigkeit von 0,2% beobachtet werden. Die Empfindlichkeit der zur Messung der *T*, *DTG* und

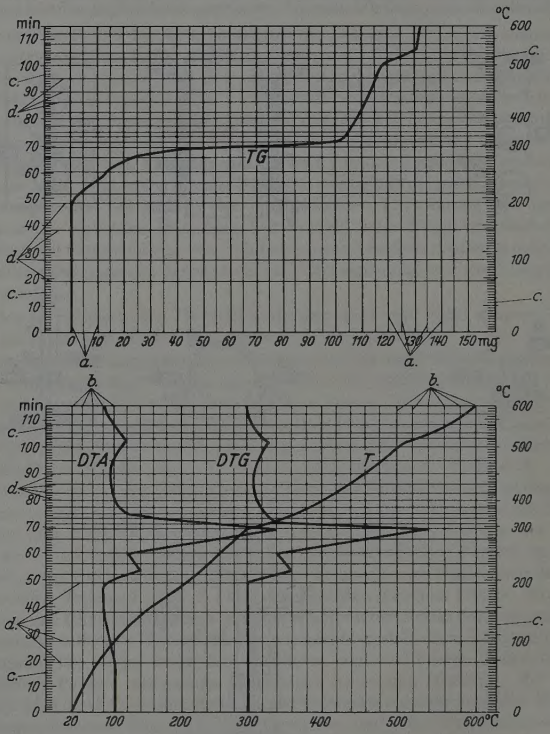


Abb. 3. Thermogramme eines Tonerdehydrats

DTA dienenden Galvanometer (6, 8, 14) kann man ebenfalls verändern, ebenso auch die Winkelgeschwindigkeit der Verdrehung des zur Regulierung der Ofenheizung dienenden Scheibenprogrammregulators und der photoregistrierenden Trommel.

Diskussion

Der „Derivatograph" vereinigt in sich die differentialthermoanalytische Vorrichtung und unsere derivierende Thermowaage[5,6] in vorteilhafter Weise. Seine strukturelle Anordnung ermöglicht es nämlich, *daß die Wärmegehalt- und Gewichtsänderungen der Substanz bzw. die Geschwin-*

digkeit der Gewichtsänderung mit Hilfe einer einzigen Probe gleichzeitig beobachtet werden können und die erhaltenen Kurven (TG, DTG, und DTA) gemäß der Temperatur einer einzigen Probe auswertbar sind.

Es muß nicht betont werden, welche Zeitersparnis es bedeutet, daß die Untersuchungen der Gewichts- und Wärmegehaltsänderungen simultan durchgeführt werden können.

Die Vorrichtung beseitigt die in der Einleitung geschilderten Schwierigkeiten der Temperaturmessung. *Die die Gewichts- und Wärmegehaltsänderungen anzeigenden Kurven verlaufen nämlich streng parallel und die durch die Knickpunkte der einzelnen Kurven angezeigten „charakteristischen Temperaturen" weichen voneinander nicht ab*.*

Anwendungsbeispiele. In Abb. 4 sind die *thermoanalytischen Kurven eines Bauxits aus Nézsa* (Ungarn) dargestellt. Die Kurven dieses Thermogrammes wurden sowohl mit Hilfe der üblichen differential-thermo-analytischen Vorrichtung und unserer derivierenden Thermowaage als auch mit Hilfe des Derivatographs aufgenommen und wurden zum Teil als Funktionen der in der Probe (Kurve 3 und 4) bzw. im Inertstoff (Kurve 1), zum Teil im Ofen (Kurve 2) gemessenen Temperaturen dargestellt, wie eben die Temperaturmessung in der Wirklichkeit erfolgte. Als Ergebnisse der derivatographischen Untersuchung wurde festgestellt, daß dieser Bauxit 1,1% Feuchtigkeit (80—100° C), etwa 3,0% Hydrargillit (300° C), in Spuren Göthit (340° C), 37,2% Diaspor (520—530° C) und 29,0% Kaolinit (590—600° C und 950° C) enthielt.

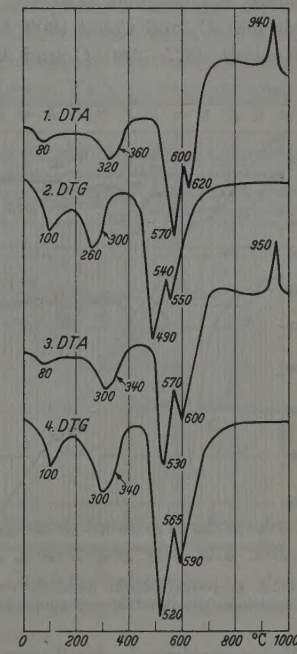


Abb. 4. Thermoanalytische Kurven eines Bauxits aus Nézsa. *1* mit Vorrichtung der *DTA* (Temperatur des Inertstoffes). *2* mit Vorrichtung der *DTG* (Temperatur des Ofens). *3* u. *4* mit Derivatograph (Temperatur der Probe)

Abb. 5 stellt das Original der *derivatographischen Aufnahme eines Bauxits aus Szöc* (Ungarn) dar. Das Thermogramm veranschaulicht

* Es ist zu bemerken, daß die in den Spitzentemperaturen sich stellenweise zeigenden Abweichungen von 5—10° C nicht als prinzipieller Fehler der Methode zu betrachten sind, sondern einfach auf die Verschiedenheiten der Dämpfungswiderstände der angewandten Galvanometer zurückzuführen sind.

sehr deutlich den Vorteil der automatischen Registrierung gegenüber dem einfachen Ablesen der Geräte. Die auf den *DTA*- und *DTG*-Kurven in den Umgebungen von 370—380° C und 565—570° C sich zeigenden kleinen Inflexionspunkte deuten darauf hin, daß dieser Bauxit außer Feuchtigkeit (110° C), Hydrargillit (315—330° C), Böhmit (550 bis 560° C) und Calcit (800° C) auch Hydrohämatit (370—380° C) und Kaolinit (575—580° C und 910° C) enthielt. Zu einer derart feinen

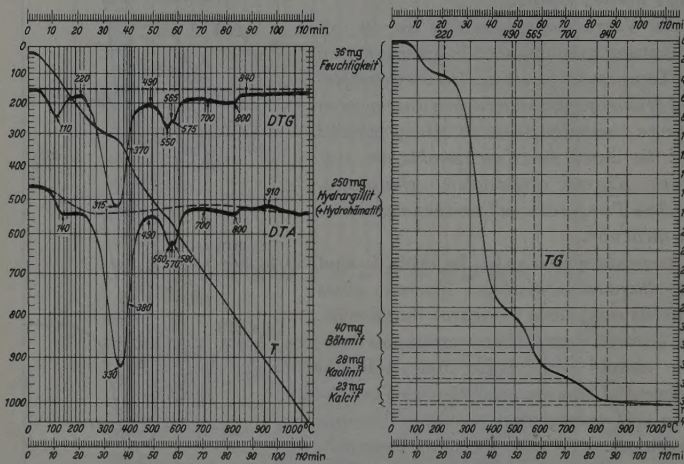


Abb. 5. Derivatographische Aufnahme eines Bauxits aus Szöc. Einwaage: 1654 mg. Die derivatographischen Originalaufnahmen wurden aus drucktechnischen Gründen originalgetreu umgezeichnet und verkleinert

Unterscheidung in der Zusammensetzung des Bauxits sind wir nur mit automatisch registrierten Thermogrammen befähigt, da man durch einfaches Ablesen der Geräte die im Gewicht oder Wärmegehalt zustandekommenden geringen Änderungen bei weitem nicht mit einer so großen Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit feststellen kann.

Es ist bekannt, daß bei der Durchführung der Messungen der *DTA* und *TG* im allgemeinen auf die Linearität der Aufheizung des Ofens ein großes Gewicht gelegt wird, um unter anderem dadurch die Temperatureinteilung der in der Funktion der Zeit registrierten Thermogramme durch einfaches Interpolieren herstellen zu können. Diese Art der Temperaturmessung führt jedoch nicht zu genauen Ergebnissen, da die Temperatur der Probe sogar im Fall einer vollständig linearen Aufheizung entsprechend den in der Probe vor sich gehenden endothermen oder exothermen Vorgängen fortwährende Abweichungen aufweist. (Siehe Abb. 5, Abschnitt 250—400° C der *T*-Kurve.) Bei unserer Methode

beeinflussen diese Faktoren die Genauigkeit der Temperaturmessung nicht. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, ist die Temperatureinteilung z. B. im Temperaturbereich zwischen 280—320° C breiter, im Bereich zwischen 360—400° C dagegen enger.

Zur quantitativen Auswertung der Thermogramme sind die *DTG*-Kurven in den meisten Fällen unentbehrlich, wie dies auch das eben angeführte Beispiel zeigt. Die Zersetzungsvorgänge der verschiedenen Bauxitkomponenten überdecken sich in diesem Falle in beträchtlicher Weise, weshalb man auf der *TG*-Kurve die Größe der zu den einzelnen Zersetzungsvorgängen gehörenden Gewichtsverluste nur mit einer groben Annäherung bestimmen kann. Wir verfahren daher folgendermaßen: Wir suchen auf der *GDT*-Kurve jene Temperaturen aus, bei welchen die Zersetzung einer Mineralkomponente eben beendet ist und die einer anderen eben ihren Anfang nimmt (Minima der Kurven). Diese Punkte werden auf die *TG*-Kurve übertragen und mit Hilfe der durch die Schnittpunkte angezeigten Gewichtsänderungen werden unsere stöchiometrischen Berechnungen durchgeführt*. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. *Zusammensetzung eines Bauxits aus Szöc*

	derivatographisch %	mit den üblichen Bestimmungsmethoden %
Hydrargillit .	47,6	—
Hydrohämatit	1,0	—
Böhmit . . .	7,0	—
Kaolinit . . .	12,1	—
Calcit	3,2	—
Feuchtigkeit .	2,2	1,9
Glühverlust .	23,0	22,8
Al_2O_3	43,5	45,8
SiO_2	5,6	7,5
CO_2	1,4	1,2

Das Thermogramm eines aus Barium-, Strontium- und Calciumoxalat bestehenden Gemisches (Abb. 6) veranschaulicht das große Auflösungsvermögen unserer auf dem Induktionssystem beruhenden Derivier-einrichtung. Es ist ersichtlich, daß die *TG*-Kurve in großen Zügen nur über fünf Veränderungen berichtet, nämlich über das Entweichen der Feuchtigkeit und des Kristallwassers, die gemeinsame Zersetzung der Oxalate, die Zersetzung des Calciumcarbonats und schließlich über die des Strontiumcarbonats. Die *TGT*-Kurve beweist dagegen, daß die Zersetzung der drei kristallwasserhaltigen Oxalate in zwei Stufen

* Diese Berechnungsweise liefert auch im Falle beträchtlicher Überdeckung der Vorgänge (Böhmit-Kaolinit) praktisch annehmbare Ergebnisse[8]. Die Zersetzung des Hydrargillits führt zu einer vorübergehenden Bildung von defizitem Böhmit[11]. Deswegen ist unseren Beobachtungen[8] nach bei der Berechnung der Hydrargillitmenge nur mit einem Wasserverlust von 2,75 Mol H_2O zu rechnen, und bei der Berechnung des Böhmitgehaltes muß von dem beobachteten Gewichtsverlust das restliche 0,25 Mol H_2O abgezogen werden.

(170, 230° C), die der Anhydride in drei Stufen (460, 500,540° C) erfolgt. Auf der *TG*-Kurve läßt sich keine Spur dieser kleinen Änderungen in der Zersetzungsgeschwindigkeit erkennen. Eine auf die *TG*-Kurve sich stützende graphische Berechnung der *DTG*-Kurve[10] könnte daher keinenfalls als zweckdienlich betrachtet werden.

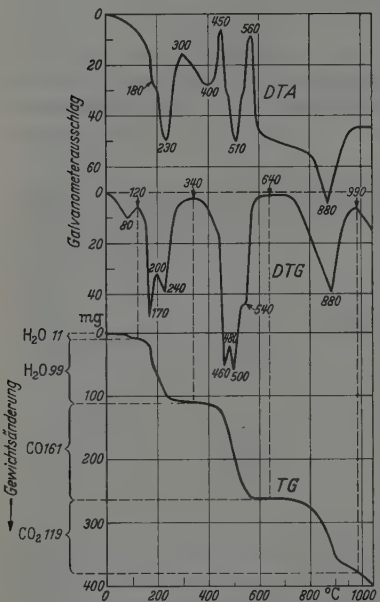


Abb. 6. Thermogramm eines Gemisches aus Ba-, Sr- und Ca-Oxalat. Einwaage: $BaC_2O_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$: 156,6 mg; $SrC_2O_4 \cdot H_2O$: 472,3 mg; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$: 394,4 mg

Es ist zu bemerken, daß die Form der *DTA*-Kurve im Temperaturbereich zwischen 400 und 600° C deswegen von der der *DTG*-Kurve abweicht, weil hier der exotherme Verbrennungsvorgang (450, 660° C) des bei der Zersetzung freigesetzten Kohlenmonoxyds und die exotherme Reaktion der Zersetzung zu einer Kurvenaddition führen.

Das Trennen der Barium-, Strontium- und Calciumionen und ihre Bestimmung nebeneinander bedingt, wie bekannt, ein ziemlich langwieriges und dabei ungenaues Verfahren. Werden dieselben als Oxalate gefällt und in dieser Form einer derivatographischen Untersuchung unterworfen, so läßt sich ihre Zusammensetzung aus der Menge des

Tabelle 2. *Derivatographische Ergebnisse eines Barium-, Strontium- und Calciumoxalatgemisches*

	Einwaage mg	Berechnet aus der entwichenen Menge von: H_2O und CO_2 mg	CO und CO_2 mg
Bariumoxalat .	156,6	128,8	159,4
Strontiumoxalat	472,3	484,7	462,6
Calciumoxalat .	394,4	395,1	395,1

entwichenen Wassers, Kohlenmonoxyds bzw. Kohlendioxyds berechnen. Unsere diesbezüglichen Ergebnisse sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Abb. 7 stellt die Ergebnisse der *derivatographischen Untersuchung einer Braunkohle aus Dorog* (Ungarn) dar. Wie daraus ersichtlich, lassen sich aus dem Vergleich bzw. aus den Verschiedenheiten der Kurven der *DTA* und *DTG* nutzbare Folgerungen ziehen. In vorliegendem Falle läßt sich z. B. feststellen, daß die untersuchte Kohle eine in drei Stufen

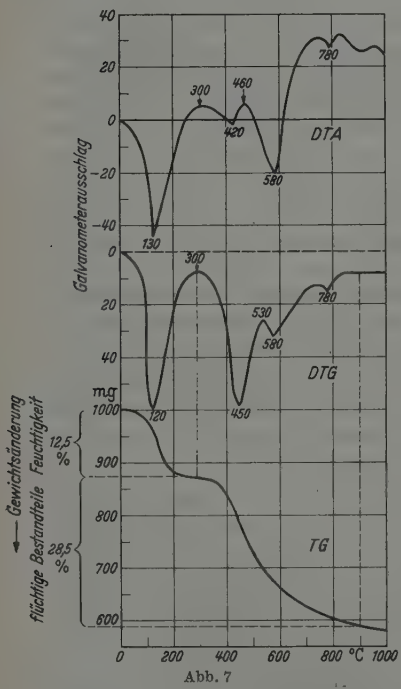


Abb. 7

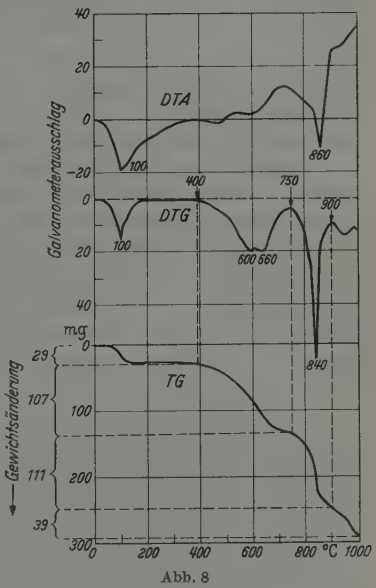


Abb. 8

Abb. 7. Derivatographische Untersuchung einer Braunkohle aus Dorog

Abb. 8. Derivatographische Kurven der thermischen Umwandlungsvorgänge zwischen SiO_2 und Na_2CO_3. Einwaage: SiO_2: 240 mg, Na_2CO_3: 1800 mg

vor sich gehende, mit Gewichtsverlust verbundene Zersetzung erleidet, und zwar bei 450, 580 und 780° C. Die beiden letzteren Zersetzungsreaktionen sind ausgesprochen endotherme Vorgänge. Die bei 450° C erfolgende Zersetzung ist ebenfalls eine endotherme Reaktion, da aber gleichzeitig mit diesem Zersetzungsvorgang auch ein exothermer Umwandlungsvorgang in der Kohle vor sich geht, der wahrscheinlich das Entstehen neuer hitzebeständigerer Verbindungen anzeigt[9], kommt der zwischen 300 und 550° C fallende Abschnitt der *DTA*-Kurve als die Resultante zweier Vorgänge zustande.

Mit Hilfe des beschriebenen Apparates läßt sich auch die *Untersuchung von Schmelzen und sinternden Stoffen* leicht durchführen. Abb. 8 stellt die

derivatographischen Kurven der zwischen Siliciumdioxyd und der fünffachen Menge Natriumcarbonat verlaufenden thermischen Umwandlungsvorgänge dar. Die Versuche zeigen, daß Siliciumdioxyd und Natriumcarbonat schon in fester Phase miteinander reagieren (400 bis 750° C). Diese Reaktion wird jedoch erst beim Schmelzen des Natriumcarbonats (840—860° C) heftiger. Die stöchiometrischen Berechnungen deuten darauf, daß zuerst ein Polysilicat von der Formel $(Na_2SiO_2)x$ entsteht, wonach die Depolimerisation der $-SiO_2$-Kette erfolgt. Bei 1000° C ist das Verhältnis $Na_2SiO_3 : Na_4SiO_4$ ungefähr 1 : 1. Es ist möglich, daß sich die Abweichung in der Form der *DTA*-Kurve von der erwarteten im Temperaturbereich zwischen 750 und 900° C daraus ergibt, daß der endotherme Schmelzungsvorgang des Natriumcarbonats und die exotherme Reaktion der Silicatbildung eine Kurvenaddition verursachen.

Zahlreiche gewerblich wichtige Stoffe, wie Kohle, Torf[9], Bauxit, Limonit, Kaolin, Zement, Mehl, zur Granulierung von Arzneimitteln dienende Stoffe, Kunststoffe usw., wie auch theoretische Probleme, so z. B. analytische Niederschläge[1] und Hochtemperaturreaktionen[2] wurden bereits der derivatographischen Untersuchung mit gutem Erfolg unterworfen. Über unsere diesbezüglichen Ergebnisse werden wir in weiteren Mitteilungen berichten.

Zusammenfassung

Es wird über einen neuen Apparat berichtet, mit dessen Hilfe die Differentialthermoanalyse, die thermogravimetrischen und derivativthermogravimetrischen Untersuchungen gleichzeitig und unter Anwendung einer einzigen Probe durchgeführt werden können. Das Verfahren bietet die Möglichkeit zur temperaturrichtigen Auswertung der in der Funktion der Zeit automatisch registrierten Meßergebnisse. Verfasser berichten ausführlich über das Funktionieren der Vorrichtung und beweisen durch einige Versuchsergebnisse die Vorteile des neuen Verfahrens.

Wir danken unseren Mitarbeitern, Herrn S. Gál für die Aufnahme der angeführten Thermogramme und Herrn J. Inczédy für die Herstellung der Konstruktionsabbildungen.

Literatur

[1] Erdey, L.: Gravimetrie, Akademischer Verlag Budapest (in Vorbereitung). — [2] Erdey, L.: Periodica Polytechn. (Budapest) **1**, 91 (1957). — [3] Erdey, L., u. F. Paulik: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 27 (1955). — [4] Erdey, L., u. F. Paulik: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 45 (1955). — [5] Erdey, L., F. Paulik u. J. Paulik: Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 61 (1956). — [6] Erdey, L., F. Paulik u. J. Paulik: Nature (Lond.) **174**, 885 (1954). — [7] Földvári-Vogl, M., u. B. Kliburszky: Acta geol. hung. **2**, 215 (1954). — [8] Paulik, F., u. L. Erdey: Acta chim. Acad. Sci. hung. (im Druck). — [9] Paulik, F., u. M. Weltner: Acta chim. Acad. Sci. hung. (im Druck). — [10] Powell, D. A.: J. sci. Instruments **34**, 225 (1957). — [11] Prettre, M., B. Imelik, L. Blanchin u. M. Petitjean: Angew. Chem. **65**, 549 (1953).

F. Paulik, J. Paulik, Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI., Gellért-tér 4

Aus dem Hauptlaboratorium der Neunkircher Eisenwerk A.G., Neunkirchen/Saar

Maßanalytische Bestimmung von Phosphor und Arsen in unlegiertem Stahl nach dem Differenzverfahren mit Chinolinammoniummolybdat

Von
S. Meyer und O. G. Koch

(Eingegangen am 9. September 1957)

In einer früheren Arbeit[5] haben wir über ein Schnellverfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Arsens mit Chinolinmolybdat berichtet. Dort wurde die vorliegende Arbeit bereits angekündigt.

Durch eingehende Vorversuche mit Phosphatlösungen wurde festgestellt, daß sich auch der Phosphor mit Chinolinmolybdat bei Einhaltung einer ganz bestimmten Arbeitsweise genau bestimmen läßt. Somit war die Brauchbarkeit der getrennten Bestimmung von Arsen und Phosphor in Lösungen von KH_2PO_4 und Na_3AsO_3 mittels Chinolinmolybdat erwiesen.

Die Bestimmung erfolgt in salzsaurer Lösung, wobei Kaliumchlorat als Oxydationsmittel zugesetzt werden muß, um durch Freiwerden von Arsen- bzw. Phosphorwasserstoff auftretende Arsen- bzw. Phosphorverluste zu vermeiden. Wasserstoffperoxyd ist hierzu ungeeignet.

In den Arbeiten über die Bestimmung von Phosphor in Erzen[2,3] und in Stahl[4] findet das Arsen als Störungsquelle in den dort beschriebenen Analysenvorschriften keine Berücksichtigung. Das letztgenannte Verfahren wird zwar für Stähle mit einem Gehalt unter 0,1% As als geeignet angegeben. Man trifft aber nur den bereits aus dem Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium bekannten Hinweis[1], daß bei höherem Arsengehalt und genaueren Phosphorbestimmungen das Arsen mit Brom-Salzsäure vorher verflüchtigt werden muß. Wie wir bereits früher gezeigt haben[5] und wie weitere Versuche bestätigen, machen sich schon Gehalte von 0,001% As bei der Phosphorbestimmung bemerkbar. Arsengehalte in der oben angeführten Größenordnung von etwa 0,1% As werden deshalb das Analysenergebnis merklich beeinflussen. Sie müssen daher entgegen den Ausführungen von W. Fuchs u. O. Veiser[4] unbedingt berücksichtigt werden, falls man exakte Ergebnisse erzielen will. Bei der Bestimmung mit Chinolinmolybdat fällt das Arsen mit dem Phosphor bei Siedehitze, 60° C und bei Raumtemperatur aus. Das Arsen

läßt sich durch Weinsäure nicht maskieren. Ein Zusatz von Weinsäure ist aber insofern günstig, als dadurch die Gefahr des Ausfallens von Molybdänsäure verringert wird.

Vanadingehalte bis 1% stören beim Chinolinmolybdatverfahren mit Salzsäure/Kaliumchlorat nicht, während sie bei der Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat noch keine merkliche Störung verursachen. Ein störender Einfluß durch andere Elemente ist bei der Analyse von nicht legierten Stählen nicht beobachtet worden.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse war der Versuch naheliegend, Phosphor und Arsen mit Chinolinmolybdat gleichzeitig zu bestimmen. Da durch Änderung der Fällungstemperatur bzw. Zusatz von Weinsäure der Phosphor nicht selektiv ausgefällt werden kann, wurde die Möglichkeit überprüft, die Summe von Phosphor und Arsen nach dem Chinolinmolybdatverfahren mit $HCl/KClO_3$, Phosphor allein nach dem Ammoniummolybdatverfahren durch Fällung bei 60° C zu bestimmen und den Arsengehalt durch Differenzbildung zu ermitteln. Die Umsetzung des Ammoniummolybdat-Niederschlages bei der maßanalytischen Bestimmung mit Natronlauge verläuft nach Gl. (1), diejenigen des Chinolinphosphormolybdat- bzw. Chinolinarsenmolybdat-Niederschlages verlaufen nach Gl. (2) bzw. (3):

$$2\,[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3] + 46\,NaOH \rightarrow 2\,(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 23\,Na_2MoO_4 + 22\,H_2O \quad (1)$$

$$(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12\,MoO_3] + 26\,NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 12\,Na_2MoO_4 + 3\,C_9H_7N + 14\,H_2O \quad (2)$$

$$(C_9H_7N)_3H_3[AsO_4 \cdot 12\,MoO_3] + 26\,NaOH \rightarrow Na_2HAsO_4 + 12\,Na_2MoO_4 + 3\,C_9H_7N + 14\,H_2O, \quad (3)$$

weshalb die Berechnung mit drei verschiedenen Faktoren durchgeführt werden muß. Weiterhin sind zwei Blindwerte zu berücksichtigen, der eine für die Fällung mit Ammoniummolybdat und der zweite für das Chinolinmolybdatverfahren. Die Berechnung erfolgt nach den Gl. (4) und (7) der nachfolgenden Ableitung:

$$(A—B) \cdot F_1 = \%\,P \quad (4)$$

$$\frac{\%P}{F_2} = C;\ \frac{F_1}{F_2} = f \quad (5)$$

Aus den Gl. (4) und (5) erhält man

$$(A—B) \cdot f = C \quad (6)$$

$$[(D—E) — C] \cdot F_3 = \%\,As \quad (7)$$

A = Verbrauch an ml 0,1 n Natronlauge bei der Bestimmung von Phosphor mit Ammoniummolybdat

B = Blindwert in ml 0,1 n Natronlauge bei der Bestimmung von Phosphor mit Ammoniummolybdat

C = Berechneter Verbrauch an ml 0,1 n Natronlauge bei der Phosphorbestimmung mit Chinolinmolybdat
D = Verbrauch an ml 0,1 n Natronlauge bei der Bestimmung von P + As mit Chinolinmolybdat
E = Blindwert in ml 0,1 n Natronlauge bei der Bestimmung von P + As mit Chinolinmolybdat
F_1 = P-Faktor für die Bestimmung mit Ammoniummolybdat; 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,013467% P bei 1 g Einwaage
F_2 = P-Faktor für die Bestimmung mit Chinolinmolybdat; 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,011914% P bei 1 g Einwaage
F_3 = As-Faktor für die Bestimmung mit Chinolinmolybdat; 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,028812% As bei 1 g Einwaage
f = 1,1304, Umrechnungsfaktor

Tabelle 1. *Die Bestimmung von Phosphor und Arsen nach dem Differenzverfahren mit Chinolin- und Ammoniummolybdat*

Vorgelegt		Gefunden		Abweichung	
% P	% As	% P	% As	% P	% As
0,010	0,010	0,010	0,010	0,000	0,000
0,010	0,020	0,010	0,021	0,000	+ 0,001
0,010	0,050	0,010	0,051	0,000	+ 0,001
0,010	0,100	0,010	0,100	0,000	0,000
0,060	0,002	0,060	0,001	0,000	— 0,001
0,060	0,004	0,060	0,003	0,000	— 0,001
0,060	0,006	0,060	0,005	0,000	— 0,001
0,060	0,008	0,060	0,007	0,000	— 0,001
0,060	0,010	0,060	0,012	0,000	+ 0,002
0,060	0,020	0,060	0,020	0,000	0,000
0,060	0,050	0,060	0,049	0,000	— 0,001
0,060	0,100	0,060	0,098	0,000	— 0,002
0,100	0,010	0,100	0,010	0,000	0,000
0,100	0,020	0,100	0,020	0,000	0,000
0,100	0,050	0,100	0,050	0,000	0,000
0,100	0,100	0,100	0,101	0,000	+ 0,001

Die auf diesem Wege durchgeführte Bestimmung von Phosphor und Arsen in Lösungen, die bekannte Mengen KH_2PO_4 und Na_3AsO_3 enthielten, zeigte zufriedenstellende Ergebnisse (siehe Tab. 1), so daß nun das Differenzverfahren auf unlegierte Stahlproben angewandt wurde. Hierbei spielen die Konzentrationen von Kaliumchlorat und Salzsäure eine große Rolle (siehe Tab. 2). Es muß stets ein Überschuß an Kaliumchlorat vorhanden sein, um Phosphor und Arsen quantitativ zu erfassen. Arsenverluste treten leichter auf als Phosphorverluste, weshalb die notwendige Kaliumchloratmenge zur Vermeidung von Arsenverlusten größer ist als zur Vermeidung von Phosphorverlusten. Nach den Ergebnissen sind die Reagensmengen von Versuch Nr. 30 und 35 am günstigsten; für die Arbeitsvorschrift wurden diejenigen von Nr. 35 gewählt.

Tabelle 2. *Der Einfluß der Reagenskonzentrationen auf die Bestimmung von Phosphor und Arsen in Stahl nach dem Differenzverfahren mit Chinolin- und Ammoniummolybdat.* Normalstahl mit 0,057% P und 0,070% As; Arbeitsbedingungen: wie in der Arbeitsvorschrift angegeben

Nr.	Reagenszusätze			Gefunden	
	$KClO_3$ g	konz. Salzsäure ml	dest. Wasser ml	% P	% As
1	0,5	30	30	0,000	0,000
2	0,5	25	35	0,000	0,000
3	0,5	20	40	0,004	0,000
4	0,5	15	45	0,017	0,000
5	0,5	10	50	0,027	0,000
6	1	30	30	0,000	0,000
7	1	25	35	0,000	0,000
8	1	20	40	0,042	0,000
9	1	15	45	0,057	0,001
10	1	10	50	0,057	0,001
11	2	30	30	0,000	0,000
12	2	25	35	0,001	0,000
13	2	20	40	0,042	0,000
14	2	15	45	0,057	0,006
15	2	10	50	0,057	0,047
16	3	30	30	0,004	0,000
17	3	25	35	0,034	0,000
18	3	20	40	0,055	0,000
19	3	15	45	0,057	0,033
20	3	10	50	0,057	0,052
21	4	30	30	0,008	0,000
22	4	25	35	0,027	0,000
23	4	20	40	0,057	0,001
24	4	15	45	0,057	0,040
25	4	10	50	0,057	0,060
26	5	30	30	0,010	0,000
27	5	25	35	0,050	0,000
28	5	20	40	0,057	0,004
29	5	15	45	0,057	0,050
30	5	10	50	0,057	0,070
31	6	30	30	0,048	0,000
32	6	25	35	0,055	0,000
33	6	20	40	0,057	0,045
34	6	15	45	0,057	0,052
35	6	10	50	0,057	0,070

Daraufhin ist das Differenzverfahren auf seine Genauigkeit bei der Bestimmung von Phosphor und Arsen in Stahl unter den gefundenen günstigsten Arbeitsbedingungen überprüft worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Diese zeigen, daß Phosphor und Arsen in Stahl nach dem hier beschriebenen Verfahren mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 0,0002% P bzw. $\pm$ 0,0005% As bestimmt werden können. Die Genauigkeit wird nur bei exaktem Arbeiten nach der Arbeitsvorschrift

und genauem Zusatz der flüssigen Reagentien mit der Pipette erreicht. Wichtig ist beim Zusatz der Reagentien das Einhalten der in der Arbeitsvorschrift angegebenen Reihenfolge. Im übrigen gelten auch hier die bereits in der vorhergehenden Arbeit[5] gebrachten allgemeinen Ausführungen.

Tabelle 3. *Die Bestimmung von Phosphor und Arsen in Stahl nach dem Differenzverfahren mit Chinolin- und Ammoniummolybdat*

Sollwert		Gefunden		Abweichung	
% P	% As	% P	% As	% P	% As
0,0570	0,0698	0,0572	0,0694	+ 0,0002	— 0,0004
0,0570	0,0698	0,0569	0,0698	— 0,0001	0,0000
0,0570	0,0698	0,0571	0,0699	+ 0,0001	+ 0,0001
0,0570	0,0698	0,0572	0,0694	+ 0,0002	— 0,0004
0,0570	0,0698	0,0575	0,0681	+ 0,0005	— 0,0017

Das Bestimmungsverfahren eignet sich zur Bestimmung der in HCl-$KClO_3$-löslichem nicht legiertem Stahl vorkommenden Phosphor- und Arsengehalte bei 1 g Einwaage bis herab zu 0,001% P bzw. 0,001% As. Im Vergleich mit den sonst üblichen Bestimmungsmethoden des Arsens (von den photometrischen Methoden abgesehen) liegt der Vorteil des Verfahrens vor allen Dingen in dem geringen Zeitbedarf der Arsenbestimmung, die gleichzeitig mit der Phophorbestimmung durchgeführt werden kann. Der Zeitbedarf für eine Phosphor- und Arsenbestimmung in Stahl beträgt 20 min. Bei gleichzeitiger Durchführung mehrerer Bestimmungen und Verwendung der beim Schnellverfahren üblichen Filterröhrchen wird der Zeitbedarf je Einzelbestimmung geringer.

Arbeitsvorschrift

Reagentien. Chinolinmolybdatlösung (CHIMO-Lösung)[2]; 250 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ werden in 500 ml dest. Wasser gelöst, zu 460 ml konz. Salzsäure (D 1,19) gegossen und mit 1 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. 28 ml Chinolin (redestilliert) löst man in 600 ml Salzsäure (1 : 1). Beide Lösungen werden vereinigt, kurz aufgekocht und nach 24 Std in eine Kunststoffflasche filtriert. 10%ige wäßrige Weinsäurelösung, konz. Salzsäure (D 1,19), verd. Salzsäure (1 : 10), Kaliumchlorat (in Pillen zu 1 g), 0,1 n Natronlauge, 0,1 n Salzsäure, 0,4%ige Phenolphthaleinlösung in 95%igem Alkohol.

a) Die Bestimmung der Summe von Phosphor und Arsen: 1 g Stahlspäne wird in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben eingewogen und in der angegebenen Reihenfolge mit 50 ml dest. Wasser, 6 g Kaliumchlorat und 10 ml Salzsäure (D 1,19) versetzt. Auf der Heizplatte wird die Probe langsam gelöst und nach kurzem Durchmischen bis zum Sieden erhitzt. Dann fügt man zur Lösung in der Siedehitze 20 ml Weinsäurelösung und nach kurzem Umschwenken 20 ml CHIMO-Lösung hinzu. Der Kolben wird von der Heizplatte genommen und nach kurzem, kräftigem Schütteln der entstandene gelbe Niederschlag unter Zusatz von etwas Filterschleim sofort durch ein Schl. & Sch.-Weißbandfilter (oder Ederol Nr. 2, mittelweitporig) abfiltriert. Das verwendete Filter wird dabei mit verd. Salzsäure (1 : 10) befeuchtet

und die Niederschlagsreste werden aus dem Erlenmeyer-Kolben unter Nachspülen mit verd. Salzsäure (1 : 10) quantitativ auf das Filter gebracht. Den Niederschlag wäscht man 2mal mit verd. Salzsäure (1 : 10) und dann etwa 10mal mit dest. Wasser säurefrei. Das Filter mit dem Niederschlag kommt jetzt in den gut gereinigten Erlenmeyer-Kolben zurück, man fügt etwa 50 ml dest. Wasser (ausgekocht und gegen Phenolphthalein neutralisiert) hinzu, zerschlägt das Filter mit einem Glasstab und sorgt durch Schütteln für eine gute Verteilung des Niederschlages. Hierauf legt man in dem Kolben 0,1 n Natronlauge im Überschuß vor und schüttelt bzw. rührt bis zur vollständigen Lösung des Niederschlages. Mit dest. Wasser wird auf ein Gesamtvolumen von etwa 100 ml gebracht, mit 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und der NaOH-Überschuß mit 0,1 n Salzsäure bis zum Umschlag von rot auf farblos zurücktitriert. Gleichzeitig wird eine Blindwertsbestimmung durchgeführt.

b) Die Bestimmung von Phosphor allein: 1 g Späne wird nach dem üblichen Verfahren mit Ammoniummolybdat unter den im Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium[1] angegebenen Arbeitsbedingungen analysiert und der Phosphor maßanalytisch bestimmt, wobei der $KMnO_4$-Überschuß mit Ammoniumoxalat zerstört und die Fällung bei 60° C vorgenommen wird. Gleichzeitig wird eine Blindwertsbestimmung durchgeführt.

Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$B \cdot 0{,}013467 = \%\ \mathrm{P}$$

$$(A - B \cdot 1{,}1304) \cdot 0{,}028812 = \%\ \mathrm{As}.$$

A = der durch den Blindwert korrigierte Verbrauch an ml 0,1 n Natronlauge nach Verfahren a).

B = der durch den Blindwert korrigierte Verbrauch an ml 0,1 n Natronlauge nach Verfahren b).

Zusammenfassung

Es wird ein Schnellverfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Phosphor und Arsen in unlegiertem Stahl beschrieben. Phosphor und Arsen werden mit Chinolinmolybdat gefällt, der Niederschlag in 0,1 n Natronlauge gelöst und durch Rücktitration des NaOH-Überschusses mit 0,1 n Salzsäure die Summe von Phosphor und Arsen bestimmt. Phosphor allein wird auf analoge Weise mit Ammoniummolybdat bestimmt und aus der Differenz der Arsengehalt berechnet. Es können Gehalte bis herab zu 0,001% P bzw. 0,001% As mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,0002% P bzw. $\pm$ 0,0005% As bestimmt werden. Der Zeitbedarf für die gleichzeitige Bestimmung von Phosphor und Arsen beträgt 20 min.

Herrn R. Seiler danken wir für die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Versuche.

Literatur

[1] Chemikerausschuß des VDEh; Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium, Bd. II., Düsseldorf: Stahleisen m. b. H., 1955. — [2] Fernlund, U., u. S. Zechner: diese Z. **146**, 111 (1955). — [3] Fernlund, U., S. Zechner u. T. Andersson: diese Z. **138**, 41 (1953). — [4] Fuchs, W., u. O. Veiser: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 429 (1956); vgl. diese Z. **156**, 54 (1957). — [5] Meyer, S., u. O. G. Koch: diese Z. **158**, 434 (1957).

Dipl.-Ing. S. Meyer, Neunkircher Eisenwerk, Hauptlaboratorium, Neunkirchen/Saar

Schnellverfahren für das Untersuchungslaboratorium

I. Saccharinnachweis — II. Kalkbestimmung

Von

F. L. Hahn

(Eingegangen am 30. September 1957)

In den letzten 20 Jahren habe ich eine Fülle verschiedenartiger Aufgaben mit den allgemeinen Hilfsmitteln bescheiden eingerichteter Laboratorien lösen müssen, wobei es notwendig gewesen ist, den stark belasteten Hilfskräften möglichst wenig Arbeitszeit zu entziehen. So sind eine Reihe einfacher Schnellverfahren entstanden, die wohl auch unter wesentlich günstigeren Arbeitsbedingungen ihren Wert haben. Einige, wie der zunächst zu beschreibende Saccharinnachweis, sind vollkommen gesichert und unbedingt zuverlässig, während andere, mangels vollständiger Prüfung mit genau bekannten Materialien zunächst als gute Näherungsverfahren gelten müssen. Über die verschiedenen Verfahren soll in einer Folge von Mitteilungen kurz berichtet werden.

Nachweis von Saccharin

Saccharin wird den viel verbrauchten synthetischen Erfrischungsgetränken mitunter als Verfälschungsmittel zugesetzt, um Zucker zu sparen. Man kann leicht ausrechnen, wieviel Zucker etwa erspart werden muß, damit eine wesentliche Verbilligung eintritt, wieviel Saccharin also mindestens zugesetzt werden muß, wenn die Verfälschung überhaupt lohnend sein soll; man kommt auf etwa 10 mg/100 ml; nach dem im folgenden gegebenen Verfahren kann ein Hundertstel dieser Menge (und noch weniger) ohne jeden Arbeitsaufwand mit völliger Sicherheit erkannt werden.

Arbeitsvorschrift. 100 ml Probe werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad etwas eingedunstet, um die Kohlensäure auszutreiben, abgekühlt und in ein Stehkölbchen von 100 ml gefüllt, in dem sie nicht ganz bis an den Hals reichen; dazu wird Äther gegeben, bis etwa an die Mitte des Halses. Der Kolben wird mit einem Rührstäbchen beschickt (elektromagnetischer Rührer) und mit einem Kork verschlossen, durch den ein dünner Glasstab geht; dieser ist unten fein ausgezogen und zu einem Häkchen umgebogen, an das ein Stückchen Magnesiumoxyd-Papier gehängt wird (etwa 5 × 5 mm; Bereitung siehe unten); das Papier taucht gerade eben in den Äther ein. Das Rühren soll so geschehen, daß sich ein guter Trichter an der Berührungsfläche der beiden Schichten bildet; die wäßrige Schicht darf aber nicht an das Papier kommen. Die Rührdauer beträgt $^1/_2$—1 Std. Dann werden Kork und Glasstab abgehoben, das Papier wird mit einigen Tropfen Äther abgespült, einige Sekunden bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet (großes Uhrglas auf dem Wasserbad) und an der Zungenspitze geprüft.

Das Verfahren wurde mit bekannten Mischungen aus Zuckersyrup, Weinsäure und Gewürzen erprobt, wobei sich folgendes ergab:

Saccharin mg/100 ml	Geschmack
1	außerordentlich süß, sofort bemerkbar
0,1	sehr süß, sofort bemerkbar
0,01	merklich süß, nach kurzer Wartezeit

Bemerkungen. Bei den eben beschriebenen Proben wurde jedes Papierchen in 4 Teile zerlegt und diese wurden vier nicht unterrichteten Beobachtern zu unabhängiger Prüfung übergeben; alle Beobachter erkannten auch die beiden letzten Stufen sicher; die erste Stufe (etwa ein Zehntel der bei einer Verfälschung zu erwartenden Menge) wurde immer etwa mit „widerlich süß" gekennzeichnet.

Die käuflichen Rührstäbchen waren (als wir die Versuche begannen) viel zu groß; zur Abhilfe wurde ein Stück Plastik-Überzug von einem elektrischen Leitungsdraht abgezogen und ein kürzeres Stück Briefklammer oder Nagel (ohne Kopf) eingeschoben. Die Motore der Rührer laufen meist zu schnell; eine zwischengeschaltete Glühlampe (15 oder 25 W) hilft dem mühelos ab.

Herstellung des Magnesiumoxyd-Papiers. In einer Petri-Schale werden Filter mit einer Lösung von Magnesiumchlorid (10—20%ig) durchfeuchtet, so daß praktisch die ganze Lösung aufgesaugt ist; dann wird Natronlauge zugegeben und das Papier mit dem flachen Kopf eines Glasstopfens mehrfach durchgepreßt. Man saugt anschließend auf einer Nutsche gut ab, wäscht mit destilliertem Wasser nach und trocknet bei 100—110° C.

Bestimmung von freiem Kalk neben Carbonat

Es ist bekannt, daß Zucker Calciumhydroxyd zu Sacharat löst, ohne Carbonat anzugreifen; das Sacharat kann dann, ohne es vom Carbonat zu trennen, auf Entfärbung von Phenolphthalein titriert werden. Das Lösen des Kalks wird aber dadurch beträchtlich erschwert, daß beim Verrühren des Materials mit der Zuckerlösung sich zähe Klumpen bilden; diese Störung wird völlig vermieden, wenn man den trockenen Brand- oder Löschkalk kräftig mit trockenem Zucker verreibt und dann das Gemisch mit wäßrigem Alkohol aufnimmt.

Lösungsmittel. Man versetzt Alkohol von 40—45% mit Phenolphthalein und gibt 0,1 n Natronlauge bis zur eben erkennbaren Rötung zu.

Probe. Etwa 1 g Kalk (genau gewogen) wird in einem trockenen Mörser mit 15 g Zucker innig verrieben und die Mischung in einen Erlenmeyer-Weithalskolben übergeführt; der Mörser wird mit weiteren 5 g Zucker ausgerieben und auch dieser Zucker wird in den Kolben gebracht. Man gibt 30 ml Lösungsmittel zu und schüttelt um; die Lösung färbt sich rot. Dann titriert man mit 0,1 n Salzsäure auf Entfärbung. — Wir haben niemals Klumpenbildung oder — bei längerem Stehen oder Schütteln der austitrierten Lösung — Nachröten beobachtet.

Blindversuch. 20 g Zucker und die gleiche Menge Lösungsmittel verbrauchen zur Entfärbung einen oder einige wenige Tropfen Säure; diese Menge ist vom Gesamtverbrauch abzuziehen.

Prof. Dr. F. L. Hahn, Mexico 12, D. F., Angel Urraza 718—303

Aus dem Deutschen Amt für Material- und Warenprüfung, Halle/Saale

Die photometrische Bestimmung des Aluminiums in legierten Stählen

Von
HELMUT LILIE und HARTMUT ROSIN

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Oktober 1957)

Die bekannten gravimetrischen Methoden zur Aluminiumbestimmung in legierten Stählen sind entweder sehr zeitraubend und umständlich oder mit größeren Fehlermöglichkeiten behaftet. Die zur Aluminiumbestimmung verwendbare colorimetrische Analysenmethode mit Eriochromcyanin wird durch Gegenwart vieler Elemente gestört und ist somit in der ursprünglichen Form nicht zur Stahlanalyse verwendbar. In der von H. LILIE u. B. STURZEBECHER[2] veröffentlichten Arbeit wird deshalb das Eisen mit Thioglykolsäure komplex gebunden. Es konnte so eine Vorschrift aufgestellt werden, welche es gestattet, Aluminium im Stahl bis zu einem Verhältnis von Al : Fe = 1 : 10000 zu bestimmen. Die Vorteile dieser Methode bestehen vor allen Dingen in der kurzen Zeitdauer und in der hohen Genauigkeit. Aus diesem Grunde lag es daher nahe, Versuche zu unternehmen, um diese Vorschrift auch auf legierte Stähle und vor allen Dingen auf chromhaltige Stähle anwenden zu können. Eine zusätzliche Komplexmaskierung des Chroms führte trotz Anwendung der verschiedensten Möglichkeiten nicht zu dem gewünschten Erfolg, da entweder eine Nebenreaktion mit Eriochromcyanin eintrat oder eine gleichzeitige komplexe Bindung des Aluminiums erfolgte und somit die anschließend durchzuführende Farblackbildung verhinderte. Da bei chromhaltigen Stählen auch stets das vorhandene Chrom analytisch bestimmt wurde, sollten von uns Versuche unternommen werden, den durch die Anwesenheit des Chroms bedingten Analysenfehler durch Kompensation auszuschalten. Dieses Ziel sollte erreicht werden, indem in die Blindlösung des Vergleichsstrahlenganges dieselbe Chrommenge zugesetzt wurde. Durch Aufstellung von Aluminium-Eichkurven mit steigenden Chromgehalten wurde der Einfluß des Chroms auf das Ergebnis untersucht (Abb. 1).

Wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist, wird die Steigung der Kurven mit zunehmendem Chromgehalt kleiner, wobei jedoch bei Chromgehalten von 0—2% noch eine relativ gute Übereinstimmung mit der chromfreien Kurve festzustellen ist.

In 200 ml-Meßkolben wurden je 25 ml Eisenlösung (10 mg Fe) mit steigenden Aluminiummengen 0,0/ 50/ 100/ 150/ 200 μg entsprechend 0/ 0,5/ 1/ 1,5 und 2% Aluminium versetzt. Dieselben Versuchsreihen wurden mit jeweils steigendem Chromgehalt von 0/ 0,5/ 1/ 1,5/ 2 und 18% durchgeführt. Nach Zugabe von je 50 ml Wasser und 15 ml Thioglykolsäurelösung wurde 1 n Natronlauge unter Schütteln bis zur Blauviolettfärbung zugegeben. Nach weiterer Zugabe von 7,5 ml 1 n Salzsäure, 7,5 ml Pufferlösung und 10 ml Eriochromcyaninlösung wurde bis

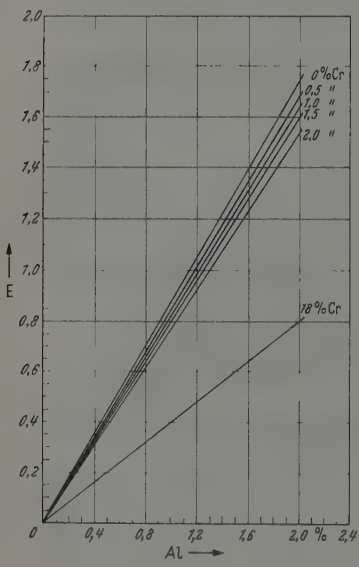


Abb. 1

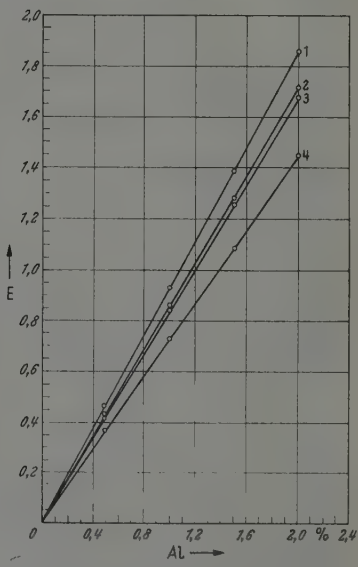


Abb. 2

Abb. 1. Abhängigkeit der Al-Eichkurven vom Cr-Gehalt

Abb. 2. Abhängigkeit der Eichkurven, bei einem Cr-Gehalt von 2% von den verwendeten Eriolösungsmengen: *1* . . . 20 ml, *3* . . . 15 ml, *4* . . . 10 ml; *2* . . . 15 und 20 ml bei einem Cr-Gehalt von 0%

zum Sieden erhitzt, unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Wasser zur Eichmarke aufgefüllt. Nach 15 min wurden die Extinktionen jeder Reihe gegen die jeweilige Blindlösung (0% Al) mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung von Filter S 53 gemessen.

Um eine möglichst große Angliederung an die Eichkurven für chromfreie Lösungen zu erhalten, ist der Einfluß wechselnder Eriochromcyaninmengen auf die Eichkurven untersucht worden. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist mit einem steigenden Eriochromcyaningehalt auch ein größerer Anstieg der Kurven zu verzeichnen. Als günstigster Eriochromcyaningehalt erweist sich bei einem Chromgehalt von 2% die Verwendung von 15 ml Eriochromcyaninlösung, wobei gleichzeitig die beste Übereinstimmung mit der chromfreien Eichkurve stattfindet.

Die in Abb. 2 gezeigten Geraden 1, 3 und 4 enthalten je 2% Chrom, aber verschiedene Eriochromcyaninmengen, nämlich 20, 15 und 10 ml, während sich in Gerade 2 die Werte bei 0% Chrom unter Verwendung von 15 und 20 ml Reagenslösung decken. Dies erklärt sich aus der geringen Farbtiefe des Chromfarblackes. Das Chrom bindet einen Teil des Farbstoffes, wahrscheinlich bis zur Bildung eines gewissen Gleichgewichtes zu der von Al gebundenen Farbstoffmenge, so daß das Reagens

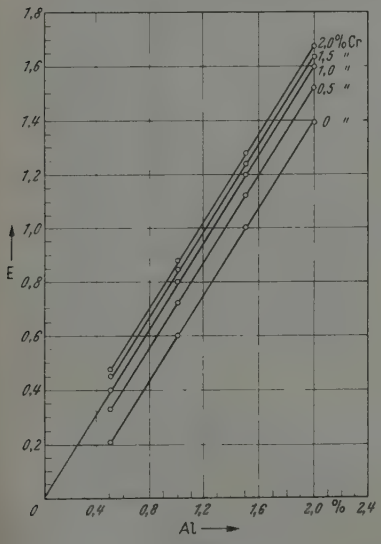


Abb. 3

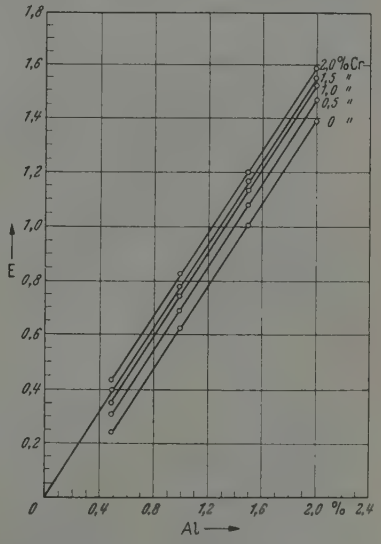


Abb. 4

Abb. 3. Eichkurven wechselnder Chrommenge, gemessen gegen Blindlösungen gleicher Chromkonzentration (1%)

Abb. 4. Eichkurven wechselnder Cr-Menge gemessen gegen Blindlösungen gleicher Chromkonzentration (1,5%)

nicht mehr zur Bindung des gesamten Al^{3+} ausreicht. Bei höheren Farbstoffkonzentrationen tritt neben der Farbe des Al- noch in steigendem Maße die des Cr-Farblackes auf, wodurch die höher liegende Kurve bei Verwendung von 20 ml Eriolösung zu erklären ist. Zur Vereinfachung der Analysenmethoden wurden Versuche unternommen, die Bestimmungen bei Chromgehalten von 0—2% auf Eichkurven mittlerer Chromkonzentrationen zu beziehen, um damit einer vorherigen genauen Chrombestimmung aus dem Wege zu gehen. Es wurden Messungen bei Chromgehalten von 0/ 0,5/ 1,0/ 1,5/ 2,0% und steigenden Al-Mengen (0—2%) gegen Blindlösungen mit 1 und 1,5% Chrom durchgeführt (Abb. 3 u. 4).

Wie die Kurvenbilder zeigen, ist eine Vereinfachung in dieser Richtung jedoch nicht möglich, da besonders bei Chromgehalten von 0—1% starke Differenzen auftreten. Die gleichen Versuche wurden für niedrige (0—0,2%) und höhere (0—2%) Chromgehalte bei niedrigen Aluminiumgehalten (0—0,2%) unternommen, jedoch mit gleichem negativem Ergebnis (Abb. 5 u. 6).

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß bei niedrigen Chrom- und Al-Gehalten schon Chromdifferenzen von 0,15% Aluminiumfehler von etwa

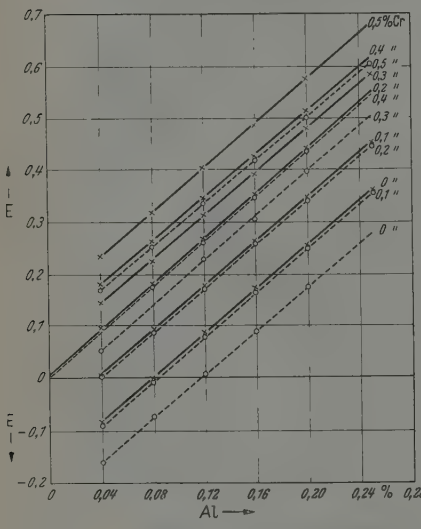


Abb. 5

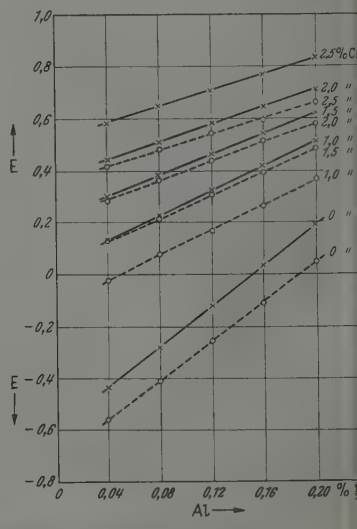


Abb. 6

Abb. 5. Eichkurven niedrigen Al-Gehaltes (0—0,2%) und geringen Cr-Gehaltes (0—0,5%) gemessen gegen Blindlösungen mit 0,2% Cr ——— und 0,4% Cr — — —

Abb. 6. Eichkurven niedrigen Al-Gehaltes (0—0,2%) und höheren Cr-Gehaltes (0,—2,5%) gemessen gegen Blindlösungen mit 1% Cr ——— und 1,5% Cr — — —

0,03% hervorrufen. Bei höheren Al- (0,2%) und Cr- (0—2%)-Gehalten ist bei einer fehlerhaften Chrombestimmung von ± 0,1% nur ein Fehler von ± 0,02% Al zu erwarten. Daraus folgt, daß zwar bei einer Al-Bestimmung in Stählen mit niedrigen Al-Gehalten auf eine genaue vorherige Chrombestimmung geachtet werden muß, daß man aber im Bereich von 0—2% Al bei der Chromzugabe zu den Eichlösungen auf Zehntelchromprozente auf- oder abrunden kann. Bei niedrigem Al-Gehalt (0—0,2%) muß die Genauigkeit der Cr-Zugabe ± 0,01% betragen.

Einfluß von Fremdionen. Durch Zusatz vom Fremdionen in den aus Tab. 1 ersichtlichen Mengen wurde deren Einfluß auf die Analysen-

ergebnisse untersucht. Folgenden u. U. störenden Elementen wurden erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt: Ni, Co, Mo, Mn W, Ti, V.

Tabelle 1

Gegebene			Fremdionen		Extinktion	
Fe-Menge mg	Al-Menge µg	Cr-Menge µg	Menge mg	zugesetzt als	Soll-wert	gef.-Wert
10	100=1%	100=1%	0,5 Ni	$NiSO_3$	0,86	0,865
10	100	100	0,5 Co	$CoNO_3$	0,86	0,865
10	100	100	0,5 Mo	Ammon-molybdat	0,86	0,87
10	100	100	0.5 Mn	$MnCO_3$	0,86	0,86
10	100	100	0,5 W	Na_2WO_4	0,86	0,87
10	100	100	0,2 Ti	$TiOSO_4$	0,86	0,77
10	100	100	0,5 V	NH_4VO_3	0,86	0,96

Demnach stören Titan und Vanadium, indem Titan die Extinktion stark herabsetzt, während Vanadium zu hohe Al-Werte vortäuschen würde. Der Einfluß bestimmter Ti- und V-Mengen geht aus Tab. 2 hervor. Die beiden Elemente wirken also schon in geringen Prozentsätzen stark störend und bei ihrer Anwesenheit muß auf diese Methode der Al-Bestimmung verzichtet werden.

Tabelle 2

Gegebene			Fremdionen		Extinktion	
Fe-Menge mg	Al-Menge µg	Cr-Menge µg	Menge g	zugesetzt als	Soll-wert	gef.-Wert
10	100=1%	100=1%	10 Ti (0,1%)	$TiOSO_4$	0,88	0,84
10	100	100	50 Ti (0,5%)	$TiOSO_4$	0,88	0,805
10	100	100	100 Ti (1,0%)	$TiOSO_4$	0,88	0,73
10	100	100	10 V (0,1%)	NH_4VO_3	0,88	0,895
10	100	100	50 V (0,5%)	NH_4VO_3	0,88	0,905
10	100	100	100 V (1,0%)	NH_4VO_3	0,88	0,92
25	20=0,08%	100=0,4%	10 Ti (0,04%)	$TiOSO_4$	0,175	0,170
25	20	100	20 Ti (0,08%)		0,175	0,160
25	20	100	50 Ti (0,20%)		0,175	0,145
25	20	100	100 Ti (0,40%)		0,175	0,12
25	20	100	10 V (0,04%)	NH_4VO_3	0,175	0,19
25	20	100	20 V (0,08%)		0,175	0,20
25	20	100	50 V (0,20%)		0,175	0,23
25	20	100	100 V (0,40%		0,175	0,25

Analysenvorschrift. Zur Aluminiumbestimmung in legierten Stählen bei Abwesenheit von Vanadium und Titan wird in Anlehnung an die Arbeiten von H. Lilie[1] folgende Vorschrift vorgeschlagen:

Erforderliche Lösungen. Schwefelsäure (1:5), *Salpetersäure* (D 1,4), *Salzsäure* (1:1), 1 n *Salzsäure*, 1 n *Natronlauge*.

Thioglykolsäure. 5 ml 97%ige werden auf 1 l verdünnt. —

Pufferlösung. 300 g $CH_3COO\,Na \cdot 7\,H_2O$ werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von 6 ml Eisessig auf 1 l aufgefüllt.

Eriochromcyaninlösung. 1 g gelöst in 1 l Wasser. —

Eisenlösung. 9,956 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit 60 ml Schwefelsäure 1:5, 100 ml Salzsäure 1:1 und wenigen Tropfen Salpetersäure versetzt und auf 500 ml aufgefüllt. 1 ml ≅ 4 mg Fe.

Für den Bereich von 0—2% Al werden 25 ml dieser Lösung auf 250 ml verdünnt. 25 ml ≅ 10 mg Fe.

Für den Bereich von 0—0,2% Al müssen 50 ml der Ausgangslösung auf 200 ml aufgefüllt werden. 25 ml ≅ 25 mg Fe.

Al-Eichlösung. 1 g Reinstaluminium wird unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure in 40 ml Schwefelsäure gelöst (D 1,84) und nach dem Lösen bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln weiter erhitzt. Zur abgekühlten Lösung werden 100 ml Salzsäure (1:1) gegeben und auf 1 l aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt. 1 ml = 10 μg Al.

Chromlösung. 3,72 g K_2CrO_4 werden in 50 ml Wasser unter Zusatz von 15 ml verd. Salzsäure gelöst und nach Zugabe von einigen ml reinem Alkohol so lange erhitzt, bis die Farbe der Lösung rein grün ist. Nachdem der entstandene Aldehyd verkocht ist, wird nach dem Erkalten der Lösung im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 10 ml auf 1 l verdünnt. 1 ml = 10 μg Cr.

Aufstellung der Eichkurve. Bereich 0—0,2% Al. In sechs 200 ml-Meßkolben werden je 25 ml (= 25 mg Fe) Eisenlösung und steigende Aluminiummengen = 0/ 1/ 2/ 3/ 4/ 5 ml (= 0/ 10/ 20/ 30/ 40/ 50/ μg) Aluminiumlösung — dem Chromgehalt des Stahls entsprechend — mit der ermittelten Menge an Chromlösung versetzt (z. B. entspricht in diesem Bereich ein Cr-Gehalt von 1% 250 μg = 25 ml Cr-Lösung).

Nach Zusatz von 50 ml Wasser und 15 ml Thioglykolsäurelösung wird unter Schütteln 1 n Natronlauge bis zum Auftreten einer blauvioletten Färbung vorsichtig aus einer Bürette zugegeben (Beim Auftreten eines grünlichen Niederschlages ist zuviel Natronlauge zugegeben und die Probe ist zu verwerfen). Mit 7,5 ml 1 n Salzsäure wird angesäuert und mit 7,5 ml Pufferlösung und 15 ml Eriochromcyaninlösung versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und in fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dem Auffüllen bis zur Messung ist 15 min zu warten. Gemessen wird gegen die Blindlösung (0% Al) unter Verwendung des Pulfrich-Photometers, Filter S 53, Bereich 0—2% Al.

In fünf 200 ml-Meßkolben werden je 10 mg Eisen = 25 ml der entsprechenden Lösung gegeben und mit steigenden Aluminiummengen versetzt (5/ 10/ 15/ 20 ml = 0,5/ 1,0/ 1,5/ 2,0%). Die dem Chromgehalt des Stahls entsprechende Chrommenge wird zugesetzt (in diesem Bereich entspräche ein Chromgehalt von 1% einer Chrommenge von 100 μg = 10 ml). Die Aluminiumlösungen werden zweckmäßig aus der Mikrobürette zugegeben. Die Lösungen werden weiter behandelt, wie für den Bereich von 0—0,2% beschrieben.

Durchführung der Bestimmung. 1 g Stahl wird in 40 ml Schwefelsäure (1:5) unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure gelöst, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt und die Lösung klar ist. Es wird weiter erhitzt und eingedampft bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln, dann nach Zusatz von Wasser in 50 ml Salzsäure gelöst und in einen 500 ml-Meßkolben filtriert. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird mit etwa 20 ml heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser gewaschen. Nach dem Abkühlen wird zur Eichmarke aufgefüllt.

Bereich von 0—0,2% Al.

100 ml der Ausgangslösung werden im 200 ml-Meßkolben aufgefüllt und 25 ml davon in einen 200 ml-Meßkolben gegeben. Diese Lösung wird weiterbehandelt wie für die Eichlösung beschrieben, also Zusatz von Wasser (50 ml), 15 ml Thioglykol-säure usw.

Bereich 0—2% Al.

Hierzu werden 50 ml der Ausgangslösung entnommen, im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt und von dieser Zwischenverdünnung 25 ml = 10 mg Einwaage in einen 200 ml-Meßkolben gegeben. Die Zusätze erfolgen wieder in der gleichen Reihenfolge und Menge wie oben beschrieben. Gemessen wird im Pulfrich-Photometer gegen die Blindlösung der Eichreihe.

Bemerkungen. Nach der obigen Analysenvorschrift ergeben die Eichkurven Gerade und gehen durch den Nullpunkt. Es wird empfohlen, für jede Serie eine neue Eichkurve aufzustellen und die hierbei benutzte Blindlösung gleich als Blindlösung für die Reihenmessung zu verwenden, da dadurch vielen Fehlermöglichkeiten aus dem Wege gegangen wird.

Literatur

[1] Lilie, H.: Chem. Techn. **9**, 364 (1957). — [2] Lilie, H., u. B. Sturzebecher: Chem. Techn. **8**, 672 (1956); vgl. diese Z. **158**, 60 (1957).

Dr. H. Lilie, Berlin-Friedrichsfelde, Alt-Friedrichsfelde 1

Chemical Laboratories, the University of Lucknow, Lucknow (India)

Alkaline Bromine as Volumetric Reagent, Analytical Applications

Part I

Estimation of Ammonia, Urea and Thiourea

By

K. C. Grover and R. C. Mehrotra

(Eingegangen am 14. Oktober 1957)

Alkaline iodine has been employed extensively as a volumetric oxidising agent, particularly, for the estimation of reducing sugars and also for a number of other substances like formaldehyde, sulphur compounds and thiourea. Compared to alkaline iodine, alkaline bromine can be expected to possess stronger oxidising properties. However, the reagent does not appear to have been fully exploited. The main analytical uses described in the literature are the gasometric and volumetric[5] estimation of ammonia and urea and of carbohydrates[7]. The gasometric method for ammonia and urea has been shown to require empirical factors of 1.025 and 1.075 respectively.

In view of the above, a detailed study of the oxidising reactions of alkaline bromine was considered desirable. In Table 1 is given a comparative summary of the qualitative oxidising power of bromine in acidic and alkaline media. The sharp differences in the oxidising capacity of acidic and alkaline bromine solutions indicated that a kinetic study of some of these reactions would be interesting. The effect of p_H on the reaction rate

of bromine with the following substances was, therefore, investigated: glucose, ethyl alcohol, ammonia, formic acid and sodium oxalate.

A perusal of Table 1 indicates that whereas acidic bromine is a facile oxidant for anion producing entities like formic and oxalic acids, strongly alkaline solutions oxidise most readily cation producing species like ammonia or other amine derivatives. Almost neutral ($p_H \sim 8$) solutions of bromine have been found to be most powerful oxidising agents for neutral molecules like glucose and ethanol.

Table 1. *Fast reaction indicates completion of the reaction within 10 min*

No.	Name of compound	Oxidation studies	
		with acidic bromine	with alkaline bromine
1.	Glucose	slow	fast (max. at p_H 8)
2.	Cane sugar	slow	fast (max. at p_H 8)
3.	Tartar-emetic	fast	fast
4.	Arsenious oxide	fast	fast
5.	Pot. ferrocyanide	fast	fast
6.	Sod. formate	fast (max. at p_H 4)	slow
7.	Sod. oxalate	fast (max. at p_H 5)	slow
8.	Red phosphorus	medium (complete within 1 hour)	slower than in acidic medium
9.	Potassium sulphocyanide	fast	fast
10.	Ammonia	slow	fast
11.	Urea	slow	fast
12.	Thiourea	slow	fast (complete oxidation)
13.	Acetamide	slow	fast (after hydrolysis)
14.	Benzamide	slow	fast (after hydrolysis)
15.	N-Butyl alcohol	slow	medium
16.	Ethyl alcohol	slow	medium
17.	Acetone	slow	fast
18.	Isopropyl alcohol	slow	medium

Detailed calculations employing the following dissociation constants have shown that in an alkaline solution of bromine, the HBrO content becomes maximum at $p_H \sim 8$ and the BrO^- ion conc. goes on increasing with the alkalinity of the solution.

$$\frac{(H^+)\,(BrO^-)}{(HBrO)} = 2.06 \cdot 10^{-9} \text{ (see [8])}$$

$$\frac{(H^+)\,(Br^-)\,(HBrO)}{(Br_2)} = 3.2 \cdot 10^{-9} \text{ (see [6])}$$

In acidic solutions, the role of positive bromine ions as oxidant has been emphasized by a number of workers[1,3]. In view of the above, the active oxidising constituent in bromide solutions appears to be Br^+, HBrO and BrO^- in acidic, weakly alkaline ($p_H \sim 8$) and strongly alkaline solutions respectively.

Following Weiss[9], if we assume that the reactions are greatly facilitated by opposite charges on the reacting species, all the above observations can be very easily explained and the various oxidations can be represented by the following types of reactions:

$$\underset{\text{(acidic bromine)}}{Br^+} + \underset{\text{(formate ion)}}{HCOO^-} \rightarrow CO_2 + H^+ + Br^-$$

$$\underset{\text{(alkaline bromine)}}{3\,BrO^-} + \underset{\text{(ammonium ion)}}{2\,NH_4^+} \rightarrow N_2 + 3\,H_2O + 3\,Br^- + 2\,H^+$$

$$HBrO + C_5H_{11}O_5CHO \rightarrow C_5H_{11}O_5COOH + H^+ + Br^-$$
($p_H \sim 8$)

In view of the greater oxidising power of alkaline bromine solutions for neutral molecules like glucose or cations like ammonium, a systematic study has been made in the analytical applications of this reagent. The practical difficulties in handling alkaline bromine have been overcome by producing a measured quantity of bromine by acidification of a mixture of standard potassium bromate and excess potassium bromide solutions. Preliminary work with alkaline bromate solutions showed that compounds like glucose, ammonia and urea were not oxidised by it. It has been already indicated that the active oxidising species in alkaline bromine solution is either the neutral hypobromous acid HBrO or the hypobromite ions (BrO^-) · A study was, therefore, made of the various factors affecting the final concentrations of the hypobromite produced by the above technique. It was found that sufficient excess of the sulphuric acid is essential for the production of sufficient bromine in acidic mixture of bromate-bromine even though the above is allowed to stand for 10 min at 35—40 °C The optimum conditions worked out were to add 2.5 ml of N sulfuric acid for every 10 ml of 0.1 N $KBrO_3$-KBr mixture (containing 2.7840 g $KBrO_3$ and 9.91 g KBr per litre) and leaving the acidified mixture for 10 minutes at 40° C after which the solution was made alkaline by the addition of 4 ml of N NaOH solution. It has been shown that the proportion of hypobromite produced in the alkaline bromine solutions as prepared above is only about 65—70%. It is due to this reason that 50—100% excess of the reagent must be employed for quantitative oxidation of substances like ammonia which are oxidised very readily.

Using the above reagent, it has been shown that ammonia, urea and thiourea can be oxidised quantitatively according to the following reactions:

$$2NH_3 + 3OBr^- \rightarrow 3Br^- + 3H_2O + N_2 \qquad (1)$$

$$3OBr^- + CO(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow N_2 + 3H_2O + CO_3^{2-} + 3Br^- \qquad (2)$$

$$7OBr^- + CS(NH_2)_2 + 4OH^- \rightarrow 7Br^- + CO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 4H_2O + N_2 \qquad (3)$$

It has already been shown that alkaline iodine oxidises thiourea according to the following reaction:

$$4OI^- + CS(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CO(NH_2)_2 + 4I^- + SO_4^{2-} + H_2O \qquad (4)$$

It was found during these investigations that alkaline iodine does not oxidise ammonia or urea. Mixtures of urea and thiourea can, therefore, be estimated by a combination of the above two methods. The mixture is first treated with alkaline iodine when thiourea only is oxidised to the stage of urea [equation (4)]. The same quantity of the mixture is, then, heated with alkaline bromine, when both, urea and thiourea are oxidised according to the equation [cf. equation (2) and (3)].

The quantities of urea and thiourea can now be calculated easily by the reagents consumed in the above two estimations.

Experimental

Materials. All the chemicals used were B. D. H. Anala R products and were employed without any further purification.

Reagents.

i) „*Alkaline Iodine Solution*". The substance to be estimated is added to about 0.5 g of potassium iodide dissolved in about 5 ml of water, followed by 5.0 ml of N sulfuric acid and 25 ml of 0.1 N KIO_3 solution. The reaction mixture is allowed to stand for 10 minutes and, then, made alkaline by addition of 7.0 ml of N NaOH solution.

ii) „*Alkaline Bromine Reagent*". For the preparation of alkaline bromine solutions, a standard 0.1 N bromate-bromide mixture was taken. The mixture was prepared by dissolving 2.7840 g of $KBrO_3$ and 9.91 g of KBr per litre.

20 ml of the standard 0.1 N bromate-bromide mixture are pipetted into a conical, stoppered flask of 750 ml capacity (usually employed for the determination of iodine value). The mouth of the flask is, then, wetted with a few drops of NaOH solution to trap any bromine which might escape due to leakage from the stopper, the solution is acidified with 5.0 ml of N sulfuric acid and set aside for 10 minutes at 40° C and then, 8.0 ml of N NaOH solution are added (avoiding any undue exposure) using the well around the stopper of the flask, and, the contents of the flask well shaken. A definite quantity of the substance to be estimated is, then, added and the flask kept aside (if necessary on a water bath) with occasional stirring. After a suitable time interval, 25 ml of 0.25 N KI sulution and 25 ml of 2 N sulfuric acid are added and the flask is kept aside for at least 20 minutes after which the liberated iodine is titrated against 0.1 N $Na_2S_2O_3$ solution. Blanks are simultaneously run and the difference between the two titre values gives a measure of the bromine used up in the oxidation of the material taken.

Percentage of Hypobromite Produced in the Above Reagent

An alkaline solution of bromine contains NaBr, NaBrO and $NaBrO_3$ (and a small quantity of the unstable $NaBrO_2$). It has already been shown by P. Engel, A. Oplatka and B. Perlmutter[1] and also confirmed in these laboratories that arsenious oxide does not react with bromate but reduces quantitatively hypobromite ions. Using this, the percentage of hypobromite formed in the alkaline bromine reagent (prepared as above) was estimated by adding 10 ml of 0.1 N As_2O_3 solution to 10 ml of this

reagent. 6.7 ml of the arsenous solution were found to be consumed, being equal to a hypobromite content of 67.0%. Alternatively, the amount of $NaBrO_3$ resp. NaBrO in 10 ml of the reagent was determined by reducing NaBrO only by the addition of an excess of solid glucose (which also does not react with bromate), estimating the remaining bromate as usual and calculating the hypobromite content. There was the same result as above: an amount of NaBrO was found corresponding to 6.7 ml of 0.1 N solution, thus meaning a percentage of 67.0%.

Hence, it is concluded that the prepared solution of alkaline bromine contains about 65—70% of hypobromite and hence, quantitative reactions are only possible when about 50—100% excess of bromine is employed. This is due to the fact that the hypobromite content of the solution of alkaline bromine is the only effective oxidant for ammonia and other molecules and alkaline bromate is quite inert towards these substances.

Estimation of Ammonia

Alkali hypoiodite also does not oxidise ammonia; this was confirmed by experiments employing 20 ml of 0.1 N"I" solution and 0.01782 g of NH_4Cl (present in 10 ml of solution taken); there was no consumption of iodine.

Table 2. *Estimation of Ammonia by Alkaline Bromine*
Reaction time = 10 minutes at room temperature

No.	NH_4Cl present in 10—15 ml of soln. taken g	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	NH_4Cl found ml
1.	0.01782	10	6.7	0.01196
2.	0.01782	15	9.9	0.01768
3.	0.02673	25	15.0	0.02679
4.	0.01782	20	10.0	0.01786
5.	0.01782	25	10.0	0.01786

The Table 2 shows that a little more than 50% excess of alkaline bromine is needed for the quantitative oxidation of ammonia according to the equation (1) (p. 269).

Estimation of Urea and Thiourea

Experiments were made in order to examine whether urea is oxidised by alkaline iodine solution. 50 ml of 0.1 N "I" solution and 10 mg of urea (present in 10 ml of solution taken) were applied and it was proved that all the 50 ml of "I" solution remained unused. Hence, it was concluded that no oxidation of urea takes place with alkali hypoiodite.

From the results recorded in Table 3 it can be concluded that about 100% excess of bromine is needed for complete oxidation of urea according to the equation (2) (p. 269)

Table 3. *Estimation of Urea by Alkali Hypobromite*
Reaction time = 20 minutes at boiling point

No.	Urea present in 10 ml of soln. taken g	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	Urea found g
1.	0.010	10	6.2	0.0062
2.	0.010	15	9.2	0.0092
3.	0.010	20	10.0	0.0100
4.	0.010	25	10.0	0.0100
5.	0.010	25	10.0	0.0100

Table 4. *Estimation of Thiourea by Alkaline Bromine*
Reaction time = 20 minutes at boiling point

No.	Amount of Thiourea present in solution taken g	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	Thiourea found g
1.	0.001084	10	2.0	0.001080
2.	0.001626	10	3.0	0.001620
3.	0.002168	10	4.0	0.002160
4.	0.005420	30	10.0	0.005400
5.	0.005420	30	10.0	0.005400

From the results recorded in Table 4 it can be concluded that more than 100 per cent excess of bromine is needed for complete oxidation also of thiourea according to the equation (3) (p. 269).

Analysis of Mixture of Urea and Thiourea

Table 5a. *Estimation of Thiourea Content by Alkali Hypoiodite*
Solution contains 0.1355 g thiourea/250 ml; Solution contains 0.25 g urea/250 ml
Reaction time = 10 minutes at room temperature

Mixture No.	Urea taken ml	Thiourea taken ml	0,1 N "I" solution added ml	0,1 N "I" solution consumed ml	Thiorea found g	Thiourea present g
1.	4	4	10	2.3	0.002185	0.002168
2.	3	5	10	2.85	0.002707	0.002710
3.	2	6	15	3.4	0.003230	0.003252
4.	1	7	15	4.0	0.003800	0.003794
5.	5	3	8	1.7	0.001615	0.001626
6.	6	2	5	1.15	0.001092	0.001084
7.	7	1	3	0.55	0.000522	0.000542

Table 5b. *Estimation of Total Thiourea and Urea by Alkali Hypobromite*
Reaction time = 20 minutes at boiling temperature

Mixture No. same as Table 5a	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	0,1 N "Br" solution consumed by thiourea ml	0,1 N "Br" solution consumed by urea ml	Urea found g	Urea present g
1.	25	8.0	4.03	3.97	0.00397	0.0040
2.	25	8.0	4.99	3.01	0.00301	0.0030
3.	25	8.0	5.95	2.05	0.00205	0.0020
4.	25	8.05	7.0	1.05	0.00105	0.0010
5.	25	8.0	2.98	5.02	0.00502	0.0050
6.	25	8.05	2.01	6.04	0.00604	0.0060
7.	25	7.95	0.96	6.99	0.00699	0.0070

Hence, it was concluded that a mixture of thiourea and urea can be quantitatively oxidised by a combination of alkaline iodine and alkaline bromine methods.

Summary

The potentialities of alkaline hypobromite solution as a volumetric oxidising agent have been discussed. It has been shown that this reagent quantitatively oxidises ammonia and urea to nitrogen and carbon dioxide. Thiourea is also oxidised quantitatively to nitrogen and sulphuric acid. Compared to hypobromite, alkaline hypoiodite does not oxidise ammonia or urea and is able to oxidise thiourea to the stage of urea and sulphuric acid only. Based on the above, volumetric methods for the estimation of ammonia, urea and thiourea have been suggested. Utilising the different stages of oxidation with alkaline hypobromite and hypoiodite, a method has been evolved for the volumetric estimation of the two components when present together in a mixture.

The author's thanks are due to Dr. A. C. Chatterji, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow, for the grant of laboratory facilities.

References

[1] Engel, P., A. Oplatka and B. Perlmutter: J. Amer. chem. Soc. **76**, 2010 (1954). — [2] Francis, A.W.: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2340 (1925). — [3] Hinshelwood, C. N.: J. chem. Soc. (London) **1947**, 694. — [4] Knoller, Y., and B. Perlmutter-Hayman: J. Amer. chem. Soc. **77**, 3212 (1955). — [5] Kőszegi, D., and É. Salgó: Z. analyt. Chem. **143**, 423 (1954). — [6] Liebhafsky, H. A.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3513 (1939). — [7] Shrikhande, J. G., and Ram Dev: J. Indian chem. Soc., (ind. News Edit.) **10**, 125 (1947). — [8] Šilov, E.A.: Ž. Fis. Chim. **24**, 702 (1950). — [9] Weiss, J.: J. chem. Soc. (London) **1944**, 309.

Dr. R. C. Mehrotra, Chem. Laboratories, University of Lucknow, Lucknow (India)

Chemical Laboratories, the University of Lucknow, Lucknow (India)

Alkaline Bromine as Volumetric Reagent, Analytical Applications

Part II

Estimation of Isopropyl Alcohol and Acetone Singly as well as in Mixture

By

K. C. Grover and R. C. Mehrotra

(Eingegangen am 14. Oktober 1957)

A method for the analysis of mixtures of isopropyl alcohol and acetone was described by A. C. Neish[2]. Isopropyl alcohol was first oxidised quantitatively to acetone by chromic acid and the total acetone was, then, determined by a microdiffusion method.

In part I of this series has been described the application of alkaline bromine for the estimation of ammonia, urea and thiourea. In this investigation, it has been found that acetone is oxidised by alkaline bromine quantitatively according to the following reaction:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C=O + 4\,OBr^- + 3\,OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CO_3^{2-} + 3\,H_2O + 4\,Br^- \quad (1)$$

Isopropyl alcohol has been found to be oxidised to the same products and the oxidation, therefore, might occur via acetone:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CHOH + 5\,OBr^- + 3\,OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CO_3^{2-} + 4\,H_2O + 5\,Br^- \quad (2)$$

In a number of publications[1], it has been shown that isopropyl alcohol can be estimated by oxidation with N $K_2Cr_2O_7$ solution in sulphuric acid by being oxidised to acetone quantitatively.

$$3(CH_3)_2\,CHOH + Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+ \rightarrow 3(CH_3)_2\,CO + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \quad (3)$$

A combination of the above two procedures, therefore, provides us with a method of estimating acetone and isopropyl alcohol when present together.

Materials. All chemicals employed were B. D. H. Anala R products and were used without any further purification.

Reagents. (a) Chromic acid reagent was prepared by dissolving 4.903 g of $K_2Cr_2O_7$ per litre of the solution to which 12.5 ml of conc. sulfuric acid were added before the solution was made up.

(b) Alkaline bromine reagent was prepared as given in Part I of this series and the same procedure was adopted for the titrations.

Table 1. *Oxidation of Isopropyl Alcohol by Alkaline Bromine*
Reaction time = 1 hour at boiling temperature

No.	Isopropyl alcohol taken in 10—15 ml of solution	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	Isopropyl alcohol found g
1.	0.006072	10	5.5	0.003300
2.	0.006072	15	8.3	0.004980
3.	0.006072	20	10.1	0.006060
4.	0.006072	25	10.1	0.006060
5.	0.009108	30	15.1	0.009060
6.	0.009108	30	15.1	0.009060

Hence, it can be concluded that about 100 percent excess of alkaline bromine is needed for the quantitative oxidation of isopropyl alcohol according to the reaction (2) (p. 274).

Table 2. *Estimation of Acetone by Alkaline Bromine*
Reaction time = 10 minutes at room temperature

No.	Acetone taken in 10—15 ml of solution	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	Acetone found g
1.	0.00721	10	6.55	0.00474
2.	0.00721	15	9.80	0.00709
3.	0.00721	20	9.95	0.00720
4.	0.00721	25	9.95	0.00720
5.	0.01081	30	14.9	0.01078
6.	0.01081	30	14.9	0.01078

A perusal of the data in the Table 2 shows that acetone can be oxidised quantitatively by alkaline bromine (in the presence of about 100 percent excess) in ten minutes according to the reaction (1) (p. 274).

Table 3a. *Estimation with Dichromate*
(used original solutions of isopropyl alcohol and acetone)
Reaction time = 2 hours at room temperature

No.	Acetone solution taken ml	Isopropyl alcohol taken ml	0,1 N Dichromate solution added ml	0,1 N Dichromate solution consumed ml	Isopropyl alcohol found g	Isopropyl alcohol present g
1.	4	4	10	4.9	0.01470	0.01480
2.	5	3	10	3.7	0.01110	0.01110
3.	6	2	10	2.5	0.00750	0.00740
4.	7	1	10	1.25	0.00375	0.00370
5.	3	5	10	6.15	0.01845	0.01850
6.	2	6	10	7.4	0.02220	0.02220
7.	1	7	10	8.6	0.02580	0.02590

Analysis of Mixtures of Isopropyl Alcohol and Acetone

Original solution of acetone contains 0.722 g of acetone/100 ml. Original solution of isopropyl alcohol contains 0.370 g/100 ml

Table 3b. *Estimation with Alkaline Bromine*
(diluted 10 ml each of the above solutions of isopropyl alcohol and acetone to 100 ml)
Reaction time = 1 hour at boiling temperature

No.	Acetone solution taken ml	Isopropyl alcohol taken ml	0,1 N "Br" solution added ml	0,1 N "Br" solution consumed ml	Acetone found g	Acetone present g
1.	4	4	20	6.4	0.00284	0.00288
2.	5	3	20	6.85	0.00360	0.00361
3.	6	2	20	7.2	0.00428	0.00433
4.	7	1	20	7.55	0.00499	0.00505
5.	3	5	20	6.1	0.00218	0.00216
6.	2	6	20	5.7	0.00144	0.00144
7.	1	7	20	5.25	0.000684	0.000722

Thus, a combination of the oxidation of the mixture (acetone + isopropyl alcohol) by chromic acid and alkali hypobromite separately can be utilized for finding the components individually present.

Summary

It has been shown that both isopropyl alcohol and acetone are quantitatively oxidised to acetic acid and carbon dioxide by alkaline hypobromite solutions and can be estimated volumetrically with the help of this reagent. It is already known that chromic acid oxidises isopropyl alcohol to acetone only under controlled conditions. A combination of the above two reagents can, therefore, be utilized for the volumetric estimation of isopropyl alcohol and acetone when present together in a mixture.

The author's thanks are due to Dr. A. C. Chatterji, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow, for the grant of laboratory facilities.

References

[1] Mehrotra, R. C.: J. Indian chem. Soc. **30**, 585 (1953). — [2] Neish, A. C.: Analytical Methods for Bacterial Fermentations, National Research Council of Canada, Report no. 46, 8, 3.

Dr. R. C. Mehrotra, Chem. Laboratories, University of Lucknow, Lucknow (India)

Aus dem Institut für Erzforschung, Praha, und dem Institut für analytische Chemie, Karlsuniversität, Praha

Die Bestimmung von Silber in Erzen

Von

JAN MICHAL, EVA PAVLÍKOVÁ und JAROSLAV ZÝKA

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. Oktober 1957)

Man hat wiederholt versucht, die alte, bis jetzt fast ausschließlich angewendete dokimastische Methode zur Silberbestimmung in Mineralien durch eine neue, schnellere und vor allem weniger anspruchsvolle Methode zu ersetzen. Die vorgeschlagenen, meistens photometrischen Methoden mit Anwendung von Dithizon, p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, 2-Thio-5-keto-4-carbäthoxy-1,1,3-dihydropyrimidin u. a. haben sich aber durchwegs nicht bewährt, sei es weil sie infolge der Notwendigkeit, eine Reihe von störenden Elementen zu entfernen, umständlich sind, oder weil die Reagentien schwer zu bekommen bzw. herzustellen sind.

In einer früheren Arbeit haben J. MICHAL und J. ZÝKA[2] ein Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber und Silber mit Hilfe von Merkupral beschrieben, das sich, wie wir vor kurzem gezeigt haben[1], zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in Erzen eignet. In der vorliegenden Arbeit führen wir die Ergebnisse an, die bei Verwendung von Merkupral zur Bestimmung von Silber in Mineralien erhalten worden sind.

Merkupral ist eine intensiv gelbbraun gefärbte Komplexverbindung von Dikupral (Tetraäthylthiuramdisulfid) mit Kupferionen. Die Bestimmungsmethode beruht auf der Tatsache, daß Silber (Quecksilber) mit Tetraäthylthiuramdisulfid eine festere Verbindung bildet als das Kupfer. Die Verbindung ist farblos, so daß sich der intensiv gelbbraune Kupferkomplex nach Zugabe von Silber entfärbt. Die Abnahme der Extinktion wird gemessen.

Die Herstellung von Merkupral ist bereits beschrieben worden[1,2]. Zur Silberbestimmung dient eine Lösung von 10 mg Merkupral in 1500 ml Benzol. Wegen der verwendeten Apparaturen vgl. die früheren Mitteilungen[1,2].

Die photometrische Bestimmung des Silbers

Zu einer Reihe von Lösungen mit steigender Silberkonzentration, die sich in Schütteltrichtern befinden und deren Volumen auf 50—100 ml gebracht wird, werden je 15 ml der benzolischen Merkuprallösung gegeben. Der Inhalt wird 3 bis 4 min lang geschüttelt. Die Merkuprallösung wird am besten in der Flasche einer automatischen Bürette aufbewahrt, und aus der Bürette werden immer genaue

Mengen zugegeben, da die Genauigkeit der ganzen Analyse von der genauen Abmessung der Merkuprallösung beträchtlich abhängig ist.

Abb. 1 zeigt, daß im Bereich von 0—60 μg Ag eine lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Menge der zugegebenen Silberionen besteht.

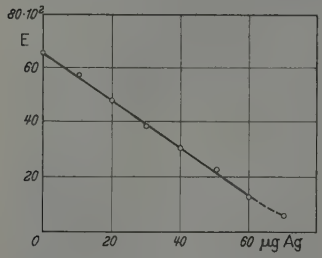


Abb. 1. Eichkurve zur Silberbestimmung

Da es bei der Analyse der in Betracht kommenden Proben gewöhnlich nicht möglich ist, in einem neutralen Milieu zu arbeiten, haben wir auch den Einfluß der Überchlorsäure, die bei der Zersetzung der Probe zugegeben wird, studiert. Die in Tab. 1 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß die nach der Zersetzung in der Probe zurückgebliebene Menge der Überchlorsäure bei der Silberbestimmung keinen störenden Einfluß ausübt.

Tabelle 1. *Bestimmung von Silber in Gegenwart von Überchlorsäure*
Das Gesamtvolumen der geschüttelten Lösung beträgt 50—100 ml. Die Messungen sind mit dem Pulfrich-Photometer in 50 mm-Küvetten durchgeführt

Zur Messung μg Ag	verwendet ml $HClO_4$	gefunden μg Ag	Unterschied μg Ag	Zur Messung μg Ag	verwendet ml $HClO_4$	gefunden μg Ag	Unterschied μg Ag
20	0	20	0	40	0	40,5	+0,5
	0,5	20	0		5	40,0	0
	1,0	20,5	+0,5		7	40,0	0
	3,0	19,0	—1,0		10	43,2	+3,2
	5,0	20,0	0		15	43,7	+3,7

Auf Grund der angeführten Tatsachen ergibt sich zur Bestimmung von Silber in Erzen folgende *Arbeitsvorschrift.*

Man wägt 0,2—2,0 g Probe in eine Platinschale ein, befeuchtet mit einigen Tropfen Wasser und versetzt vorsichtig mit etwa 15 ml eines Gemisches von Fluorwasserstoffsäure-Überchlorsäure-Salpetersäure (30:5:1). Der Inhalt wird bis zum Erscheinen dichter weißer Dämpfe der Überchlorsäure eingedampft, mit dem Säuregemisch angefeuchtet und wieder eingedampft. Nach Beendigung der Zersetzung wird der Inhalt der Schale quantitativ mit heißem redestilliertem Wasser in einen 100 ml-Meßkolben umgespült. Die Lösung im Meßkolben wird vorsichtig kurz gekocht, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit redestilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Blaubandfilter in ein trockenes Becherglas abfiltriert. Man pipettiert einen aliquoten Teil des Filtrates (am günstigsten etwa 10—50 μg Ag entsprechend) direkt in den Schütteltrichter, gibt 15 ml der Merkupralbenzollösung zu, bringt das Volumen mit redestilliertem Wasser auf etwa 60—80 ml und schüttelt 3—4 min. Nach Entfernen der Wasserschicht wird die Benzolschicht noch einmal mit redestilliertem Wasser durch-

geschüttelt, in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und mit Äthanol zur Marke aufgefüllt. Das Gemisch wird gründlich durchgemischt und die Extinktion mit einem geeigneten Photometer bei der Wellenlänge 420 mμ (Violettfilter) gemessen. Durch Vergleich der erhaltenen Werte mit der Eichkurve wird der Silbergehalt ermittelt.

Bemerkung: Bei allen im Arbeitsvorgang vorgesehenen Operationen muß ausschließlich redestilliertes Wasser (chloridfrei) verwendet werden, da sonst ein bedeutender Fehler durch Ausscheidung von Silberchlorid entstehen kann.

In Tab. 2 ist eine Reihe von Ergebnissen angeführt, die bei der Silberbestimmung in Proben aus verschiedenen Lagerstätten erhalten wurden.

Tabelle 2. *Die Bestimmung des Silbers in Erzen*

Probe Nr.	gefunden gAg/t		Probe Nr.	gefunden gAg/t	
	dokimastisch	colorimetrisch		dokimastisch	colorimetrisch
1	88	86,1	5	35	37,2
	90	86,5		38	39,3
		86,3			37,8
2	44	46,2	6	174	183,0
	48	45,6		185	183,5
		45,9			180,8
3	18	21,8	7	286	301,9
	20	20,8		301	300,9
		20,8			293,1
4	24	23,8	8	304	314,1
	28	25,4		319	318,5
		24,0			313,0

Zusammenfassung

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Silber in Erzen wird beschrieben. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß der intensiv gelbbraun gefärbte Komplex des Kupfers mit Tetraäthylthiuramdisulfid durch Einwirkung von Silberionen entfärbt wird. Die Abnahme der Extinktion wird gemessen. Die Methode ist sehr rasch durchführbar, anspruchslos und genau. Sie ersetzt mit Erfolg die dokimastische Methode. In einer langen Reihe von Erzproben haben sich durchaus zufriedenstellende Resultate ergeben. Das Verfahren bleibt allerdings auf Erzproben beschränkt, in denen es nur auf die Silberbestimmung ankommt. Soll daneben auch der Goldgehalt erfaßt werden, so ist die dokimastische Methode vorzuziehen.

Literatur

[1] Michal, J., E. Pavlíková u. J. Zýka: diese Z. **159**, 321 (1958). — [2] Michal, J., u. J. Zýka: Chem. Listy **51**, 56 (1957); vgl. diese Z. **158**, 364 (1957).

Dr. Jan Michal, Modřanská 23, Praha 15

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Wasserstoffperoxyd. J. Čelechovský, E. Krejčí und V. Krejčí[1] gründen *die photometrische H_2O_2-Bestimmung* auf die Bildung der stabilen *Eisen(III)-farbkomplexe mit Salicylsäure oder Sulfosalicylsäure* aus den entsprechenden Eisen(II)-verbindungen. Die Fe^{III}-Komplexe der Salicyl- und Sulfosalicylsäure besitzen bei p_H 2,0—2,2 Absorptionsmaxima bei 532 bzw. 496 mμ. 18—260 μg H_2O_2 in 50 ml Lösung können zuverlässig bestimmt werden. Oxydations- oder Reduktionsmittel stören. — *Ausführung.* Man versetzt 5 ml Eisen(II)-lösung (32 g Mohrsches Salz im Liter 0,026 n Schwefelsäure) mit 40 ml wäßriger Salicylsäurelösung (1,6 g im Liter) bzw. 5 ml wäßriger Sulfosalicylsäurelösung (16,54 g Dihydrat im Liter) und fügt 1—5 ml der zu untersuchenden H_2O_2-Lösung zu, die gegebenenfalls vorher mit 0,026 n Schwefelsäure passend verdünnt wird. Man füllt mit 0,026 n Schwefelsäure auf 50 ml auf und mißt die Extinktion nach 5 min bei 532 bzw. 496 mμ gegen eine Blindlösung der Reagentien. Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Wassserstoffperoxyd neben Oxalsäure beschreibt J. Bitskei[2] nochmal das Verfahren der „kombinierten Titration" mit NaOCl- und $Na_2S_2O_3$-Lösungen, über das er schon früher[3] berichtet hat. J. Plank

Die Messung von Tritium in Glasproportionalzählern beschreibt D. R. Christman[4] Er zeigt, daß Tritium als Wasserstoff oder Methan in völlig trockenem Zustand in den üblichen Glaszählern mit einer Standardabweichung von $\pm$ 1,9% gezählt werden kann, ohne daß ein Memory-Effekt auftritt. Als Zählgas benutzt er ein Argon (90%)-Methan (10%)-Gemisch[5]. Die Verbrennung der organischen tritiumhaltigen Substanzen erfolgt nach der Methode von K. E. Wilzbach, L. Kaplan und W. G. Brown[6]. H. Münzel

Lithium. H. Gamsjäger, H. Ornig und E. Schwarz-Bergkampf[7] berichten über eine *flammenphotometrische Lithiumbestimmung* in österreichischen Salzmutterlaugen, bei denen die Gehalte in der Größenordnung von 5—50 mg/l liegen. Um eine Verstopfung des Brenners zu vermeiden, wird der störende hohe Salzgehalt vor der Analyse mit Chlorwasserstoff abgetrennt. Die flammenphotometrische Analyse wird mit einem Flammenphotometer (z. B. einem Beckman Spektralphotometer

---

[1] Československ. Farmac. **6**, 103—105 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.). Univ. Brünn (ČSR).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 327—333 (1957). Techn. Univ., Budapest.

[3] Bitskei, J.: Magyar Kém. Folyóirat **61**, 406 (1955); vgl. diese Z. **154**, 46 (1957).

[4] Chemist.-Analyst **46**, 5—6 (1957). Brookhaven Nat. Lab., Upton, New York.

[5] Sinex, F. M. u. Mitarb.: J. biol. Chemistry **213**, 673 (1955); vgl. diese Z. **151**, 292 (1956).

[6] Science (Lancaster, Pa.) **118**, 522 (1953).

[7] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 607—612. Montanistische Hochschule Leoben.

Modell B mit Flammenphotometriezusatzgerät) durchgeführt, das mit einer rotempfindlichen Photozelle ausgerüstet ist. Gemessen werden die Intensität bei 671 mμ und der Untergrund bei 650 mμ mit kleiner Spaltbreite. Als Heizgas verwenden die Verff. Knallgas (O_2-Druck: 0,70 at, H_2-Druck: 0,28 at). Zur Aufstellung der Eichkurven wird eine Modellösung benutzt, die in 1 l 1 n Salzsäure 26,9 g Natriumchlorid, 74,1 g Magnesiumchlorid ($MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$), 2,2 g Calciumchlorid (75% $CaCl_2$), 22,6 g Kaliumsulfat, 1,5 g Kaliumchlorid und 1,2 g Kaliumbromid gelöst enthält. Dieser Modellösung werden dann abgestufte Lithiumgehalte zugemischt.

F. Rosendahl

Natrium, Kalium. F. Hegemann, H. Kostyra und B. Pfab[1] setzen frühere Untersuchungen von F. Hegemann und B. Pfab[2] über die Verwendung von Bariumchlorid als Puffersubstanz bei der flammenspektrometrischen Bestimmung von Natrium und Kalium fort. Verff. stellen fest, daß der $BaCl_2$-Zusatz die gegenseitige Beeinflussung bei Gehalten von 1—8 mg Alkalioxyd/100 ml bei Kaliumbestimmungen auf $^1/_3$, bei Natriumbestimmungen auf $^1/_5$ herabsetzt. Bei Lösungskonzentrationen von je etwa 4 mg Na_2O und K_2O/100 ml darf der Störalkaligehalt der Probelösung bei Na-Analysen um etwa 60%, bei K-Analysen um 100% von dem der Eichlösung verschieden sein, ohne daß die Analysenergebnisse um mehr als 0,5% vom Wert verfälscht werden. In ausführlichen Tabellen sind Vorschriften für die Herstellung der Eichlösungen für die verschiedenen Mischungsverhältnisse Na_2O:K_2O zusammengestellt. Der mittlere Fehler der Na- und K-Bestimmung wird mit ± 0,7% relativ angegeben. — *Alkalibestimmung im Glas.* Man schließt den früheren Angaben[2] entsprechend 125 mg Probe mit 10 ml 40%iger Flußsäure auf dem Wasserbad auf, kocht den Rückstand mit Wasser auf und raucht schließlich mit Oxalsäure bei 180° C ab. Dann laugt man 4mal mit heißem Wasser aus, filtriert, fügt die aus der Eichtabelle zu entnehmende Menge Bariumchlorid zu und füllt auf 250 ml auf. Die flammenphotometrische Messung erfolgt unter Vergleich mit der passenden Eichlösung. Beleganalysen von Gläsern mit 2—39% Na_2O und 2—25% K_2O bestätigen die Genauigkeit des Analysenverfahrens.

H. Kurtenacker

Für den Nachweis und die Bestimmung von Kalium mit Natriumtetraphenyloborat gibt M. Muraire[3] auf Grund systematischer Untersuchungen folgende *Arbeitsvorschriften. Zum qualitativen Nachweis* versetzt man 1 ml der 0,1—0,5 n salzsauren Lösung mit 1 ml Reagenslösung. Je nach der Menge an Kalium entsteht ein weißer Niederschlag oder nur eine Trübung. Enthält die Substanz Ammoniumsalze, so gibt man zur Lösung 1 ml 35%ige Formalinlösung, macht mit 10%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein alkalisch und fügt erst dann die Reagenslösung hinzu. — *Bei der quantitativen Bestimmung* neutralisiert man 50—150 ml der Lösung, die 10-40 mg K enthalten sollen, säuert dann mit 5 ml 0,5 n Salzsäure an und fällt anschließend unter Rühren mit der Reagenslösung (1 ml/mg K). Nach 15 min filtriert man, wäscht 4—5mal mit einer gesättigten Lösung von Kaliumtetraphenyloborat und 1mal mit einigen Milliliter Wasser und trocknet 30 min bei 105° C. Sehr kleine Mengen Kalium werden besser titriert. — Ammoniumsalze entfernt man entweder vorher durch Kochen mit Natronlauge oder fällt sie mit aus und löst den getrockneten und gewogenen Niederschlag in Aceton. Diese Lösung versetzt man mit 20 ml 2%iger Natronlauge, verdampft das Aceton und filtriert den verbleibenden Rückstand von Kaliumtetraphenyloborat. Aus der

[1] Glastechn. Ber. **30**, 14—17 (1957). Techn. Hochsch. München.
[2] Glastechn. Ber. **28**, 437 (1955); vgl. diese Z. **153**, 136 (1956).
[3] Chim. analytique **39**, 184—188 (1957). Lab. S.N.C.F.

Differenz erhält man das Ammonium. — Zur Darstellung des Reagenses löst man 3,75 g Kaliumtetraphenyloborat in 200 ml H_2O, gibt unter Rühren 0,1 g Aluminiumoxydhydrat hinzu, filtriert nach 10 min und verdünnt auf 250 ml. G. Denk

R. Montequi, A. Doadrio und C. Serrano[1] geben im Zusammenhang mit früheren Mitteilungen[2] eine weitere *Modifikation der maßanalytischen Bestimmungsmethode des Kaliums auf Grund der Fällung als Kaliumtetraphenyloborat* an: Der Niederschlag wird mit Quecksilber(II)-acetat umgesetzt und das unverbrauchte Quecksilber(II)-ion wird mit Rhodanidlösung unter Verwendung von Eisen(III)-lösung als Indicator zurücktitriert. Um genaue Resultate zu erhalten, muß ein mindestens 50%iger Überschuß an Quecksilberacetat angewendet werden. 1 Atom Kalium verbraucht 4 Mol. Hg-Salz, 1 ml 0,1 n Quecksilberacetatlösung entspricht also 0,977 mg K. Das Verfahren liefert für Kaliummengen zwischen 1 und 10 mg K brauchbare Werte (relative Fehler 0,1 bis etwa 2,5%). — *Ausführung.* Man verdünnt die zu untersuchende Lösung mit Wasser auf etwa 50 ml, säuert mit 0,5 ml konz. Salzsäure an und fällt tropfenweise unter Rühren mit 10 ml 1,2%iger, filtrierter Lösung von Natriumtetraphenyloborat. Nach 5—10 min filtriert man durch ein Asbestfilter und wäscht 3 mal mit je 1 –1,5 ml Waschlösung (Fällungslösung mit Wasser 1 : 10 verdünnt), und dann 3—4 mal mit je 1 ml reinem Wasser. Man bringt den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, versetzt mit 25 ml 0,1 n Quecksilber(II)-acetatlösung, und erhitzt zum Sieden, wobei eine klare Lösung entsteht, in der nur die Asbestteilchen vom Filter sichtbar sind. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 50 ml, fügt 5 ml konz. Salpetersäure zu und titriert mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung in Gegenwart von 5 ml Eisen(III)-lösung (10 g Ammoniumeisenalaun in 80 ml Wasser gelöst und mit 5 ml konz. Salpetersäure angesäuert).
Irmgard Pfitzer

Kupfer. Ergänzend zu der Veröffentlichung von L. J. A. Haywood und P. Sutcliffe[3] über die *Bestimmung von Kupfer mit Bis-cyclohexanonoxalyldihydrazon*, teilt P. Sutcliffe[4] mit, daß die Entwicklung der Farbe im p_H-Bereich zwischen 7,5 und 10,5 in 2—15 min beendet ist, im Gegensatz zu einer Angabe von E. Somers und J. L. Garraway[5], die gefunden haben, daß die Farbentwicklung bei p_H-Werten > 9 eine Stunde beansprucht. G. Denk

Kupfer und Blei lassen sich nach N. Tanaka, M. Kodama, M. Sasaki und M. Sugino[6] *amperometrisch* und *potentiometrisch* mit üblicher Genauigkeit bestimmen, wenn in Acetatpufferlösung von p_H 4,2 bei 0,01% Gelatinegehalt an der Hg-Tropfelektrode bei — 0,12 bzw. — 0,60 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode) mit Äthylendiamintetraacetat titriert wird (etwa 0,1 n). Ausgeprägte Knickpunkte werden vor allem in $5 \cdot 10^{-4}$—10^{-2} m Lösungen erhalten. Eine Formel zur Berechnung des Gehaltes aus den Meßdaten wird angegeben. K. Cruse

---

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 447—452 (1957). Inst. „Alonso Barba" (Spanien).

[2] Montequi, R., A. Doadrio u. C. Serrano: Inform. Quím. analít. **11**, 1, 8 (1957); vgl. die Z. **159**, 57 (1957).

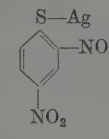
[3] Analyst **81**, 651 (1956); vgl. diese Z. **157**, 125 (1957).

[4] Chem. a. Ind. **13**, 667 (1957).

[5] Chem. a. Ind. **13**, 395 (1957).

[6] Jap. Analyst **6**, 86—91 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tôhoku Univ., Sendai (Japan).

Ein neuer mikrochemischer Nachweis von Silber läßt sich nach K. Bürger[1] mit *1-Rhodan-2,4-dinitrobenzol* durchführen. Diese Verbindung setzt sich in alkoholischer Lösung mit Silbersalzen zu NH_4CN und der Verbindung I um, die rote, seidig glänzende, gekreuzte Nädelchen bildet. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Petroläther, leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe. Cu, Pb, Hg und Sn zeigen keine Reaktion. — Die Reaktion kann auch umgekehrt zum *Nachweis von 1-Rhodan-2,4-dinitrobenzol* dienen. — *Ausführung.* Die ammoniakalische Probelösung läßt man zu einigen Tropfen einer siedenden, 5%igen alkoholischen Lösung von Rhodandinitrobenzol tropfen; bei Anwesenheit von Silber fällt nach kurzer Zeit ein orangeroter Niederschlag aus. Sehr kleine Mengen fällt man auf einem Objektträger auf dem Heiztisch eines Mikroskops.



I

G. Denk

Gold. Nach F. Vydra und J. Čelikovský[2] kann Gold *UV-spektrophometrisch* in Form seiner Anionen $AuCl_4^-$ oder $AuBr_4^-$ bestimmt werden, die bei 311,5 mμ bzw. 254 mμ scharf ausgeprägte Absorptionsmaxima besitzen. Die Bestimmung als $AuCl_4^-$ wird zweckmäßig in etwa 0,1 n salzsaurer Lösung ausgeführt, doch kann die HCl-Konzentration ohne wesentliche Änderung der Extinktion auf 1 n erhöht werden; auch in 1 n NaCl-Lösung bleibt die Extinktion unverändert. 4—30 μg Au in 1 ml lassen sich durch Messung bei 311,5 mμ mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 1,07% bestimmen. Bei p_H-Werten über 2,5 sinkt die Extinktion rasch. Die Bestimmung als $AuBr_4^-$ erfogt in 0,1 n KBr-Lösung (Bromwasserstoffsäure ist wegen Gehalts an freiem Brom ungeeignet), die 0,5—4 μg Au/ml können bei 254 mμ auf $\pm$ 3,3% genau bestimmt werden. Erhöhung der KBr-Konzentration auf 1 n erniedrigt die Extinktion.

A. Kurtenacker

Magnesium. *Die polarographische Bestimmung von Magnesium* läßt sich sowohl in der üblichen Arbeitsweise (i-E-Kurve) als auch nach Heyrovský mittels oscillographischer Polarographie (E-t-Kurve) ausführen, wenn nach K. Győrbíró, L. Poós und J. Proszt[3] bei allen Versuchen eine modifizierte strömende Quecksilberelektrode[4] mit konstanter Oberfläche (1,5 mm langer Quecksilberstrahl) verwendet wird und in 0,7 m Tetramethylammoniumchloridlösung (hergestellt aus dem Jodid mit Silberchlorid) gearbeitet wird. Nach beiden Arbeitsweisen liegt das Halbstufenpotential bei —2,58 V, die reversible Mg-Stufe ist im Bereich $5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen der Konzentration proportional. Zweckmäßig wird um den Grundstrom (ebenfalls bei bestimmter Spannung abgelesen) korrigiert. Kleinere Konzentrationen sind nicht mehr erfaßbar, bei größeren Konzentrationen wird das bekannte Maximum beobachtet, das die Auswertung unmöglich macht, das aus den angestellten Versuchen aber nicht als Folge der katalytischen Wasserstoffabscheidung, sondern nur als Folge der Mg-Amalgamzersetzung gedeutet werden kann. Die Stufenhöhe ist im p_H-Bereich 5,5—6,8 so gut wie p_H-unabhängig und sinkt bei höherem p_H-Wert infolge Hydrolyse ab. Das Halbstufenpotential ist im p_H-Bereich

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 310—312. Farbwerke Hoechst A.G., Werk Gendorf (Oberbayern).

[2] Chem. Listy **51**, 768—770 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch., Prag und Forsch.-Inst. Öle u. Fette, Ústí nad Labem (Aussig/Elbe) (ČSR).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 27—36 (1956). Techn. Univ. Budapest (Ungarn).

[4] Győrbíró, K. u. L. Poós: Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 185 (1956); vgl. diese Z. **154**, 353 (1957).

5,5 bis 8,8 fast unverändert. Lithium und Calcium stören die Bestimmung. *Kalium* kann einwandfrei im gleichen Polarogramm bestimmt werden. K. Cruse

Z. Ferenczy, A. Almásy und G. Szádecky-Kardoss[1] geben für die *polarographische Bestimmung von Magnesium* zwei neue *Arbeitsvorschriften* an: A. die indirekte Bestimmung über den MgJ_2-Hexamethylentetraminkomplex und B. die polarometrische Bestimmung mit dem Reagens von L. Debucquet u. L. Velluz[2]. A. Eine trockne Probe mit 0,5—2,5 mg wird in 2 ml Wasser aufgenommen und mit 2,3 g Kaliumjodid und 30 ml Hexamethylentetraminlösung versetzt, die 15 g Kaliumjodid enthält. Man wartet die Fällung des Komplexes mindestens 1 Std (im Eisschrank) ab und filtriert dann durch eine Glasfritte, wäscht fünfmal mit 0,5 ml an Hexamethylentetramin gesättigter Acetonlösung nach, trocknet den Niederschlag und löst ihn in 100 ml 0,1 n Kaliumnitratlösung. Die Lösung wird von 0,5 bis — 0,2 V polarographiert und mit Eichaufnahmen an Kaliumjodidlösungen verglichen. 0,5—2 mg Mg werden auf — 2 bis — 3% genau erfaßt, Silicat mit 20—30% MgO mit einem Fehler von + 0,6 bis + 1,5% analysiert. — B. Das Reagens wird aus 8,4 g Kaliumeisen(II)-cyanid in 10 ml Wasser hergestellt, dem 200 ml einer Lösung von 4,4 g Calciumchlorid und 11,2 g Hexamethylentetramin zugefügt werden. Nach 1 Std wird filtriert und der Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen. 2 g Niederschlag werden in 100 ml 10%iger Hexamethylentetraminlösung 10 min geschüttelt. Die filtrierte Lösung dient als Reagens. 20 ml hiervon werden zur eingeengten Probe gegeben, die keine Kationen der 3. Gruppe enthält. Nach 1 Std wird die Fällung durch ein Glasfilter filtriert und sechsmal mit je 1 ml 2%iger Hexamethylentetraminlösung, zuletzt dreimal mit 5 ml Aceton gewaschen. Der Rückstand wird in höchstens 15 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ml 0,2 n Kaliumnitratlösung versetzt. Das dem Magnesium äquivalente Eisen(II)-cyanid wird mit 0,1 n Bleinitratlösung bei — 1,2 V titriert. Nach dieser Methode liegen die Fehler (entsprechend A) bei + 2 bis — 3% bzw. + 2,0 bis + 2,5%, bezogen auf gravimetrische Bestimmungen. K. Cruse

Calcium. *Über eine indirekte polarographische Methode der Ca-Bestimmung* mittels Bromanilsäure berichten L. Erdey und A. Karsai[3]. Bromanilsäure gibt in einer Pufferlösung von p_H 4,5 eine gut meßbare kathodische Stufe, deren Höhe der Konzentration proportional ist. Calciumbromanilat ist sehr wenig löslich und scheidet sich als Niederschlag ab. Dadurch wird die Stufenhöhe der Ca-Menge entsprechend vermindert. — *Ausführung.* Man versetzt 5 ml 0,1%ige Bromanilsäurelösung in einem Novakschen Gefäß mit 0,5—4 ml der zu bestimmenden Calciumlösung, die $6{,}3 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-2}$ Mole Ca-Salz/Liter enthalten soll. Scheidet sich binnen 10 min ein Niederschlag aus, ohne die Lösung zu entfärben, setzt man 5 ml Pufferlösung (50 ml 1 m Essigsäure + 3 ml 2 m Ammoniumchloridlösung) zu, entlüftet mit Stickstoff und nimmt dann das Polarogramm auf. Parallel ist ein Blindversuch auszuführen. Der Ca-Gehalt wird der Eichkurve entnommen. Der Fehler beträgt etwa ± 2%. Er wächst mit abnehmender Calciumkonzentration. Von Fremdionen stören diejenigen, welche in Essigsäurelösung mit Bromanilsäure einen Niederschlag bilden. Ag, Fe^{III}, Al, Cr^{III} und Mg stören in Konzentrationen unter 10^{-3} Molen/l nicht. Das Verfahren ist zur Bestimmung des Calciumgehaltes von *Trinkwasser* brauchbar. Zur Analyse genügen 3 ml Wasser. J. Plank

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 179—184 (1956). Forsch.-Inst. Chem. Schwerindustrie, Veszprém (Ungarn).

[2] C. R. Acad. Sci. **196**, 1809, 2006 (1933); vgl. diese Z. **99**, 314 (1934)

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 171—178 (1957). Techn. Univ. Budapest.

Für die komplexometrische Titration von Calcium empfiehlt B. M. TUCKER[1] *Calcein (Fluoresceinkomplexon)*[2] als Indicator, da es eine größere Empfindlichkeit hat als Murexid. Durch Zugabe von Thymolphthalein wird der Umschlag noch schärfer. Eine geeignete *Indicatormischung* besteht aus 0,2 g Calcein, 0,12 g Thymolphthalein und 20 g KCl. Davon werden etwa 10 mg für 50 ml Lösung verwendet. 0,1 ml einer 0,01 n Lösung von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) bewirken einen Umschlag von Grün nach Purpur. — Bei Gegenwart von Magnesium gibt man zu etwa 25 ml der neutralen Lösung 1 ml 20%ige Zuckerlösung, 2 ml 0,2 m Sodalösung und 1 Tr. einer 0,05%igen Lösung von Nilblau A und läßt 10%ige Natronlauge zutropfen, bis der Indicator nach Rosa umschlägt und dann noch weitere 2—2,5 ml. Anschließend gibt man 10 mg Indicatormischung hinzu und titriert mit ÄDTA-Lösung. G. DENK

Über die Maskierung und die Bestimmung von Quecksilber mit Thiosemicarbazid sowie über die komplexometrische Bestimmung von Wismut, Blei, Cadmium und Zink neben Quecksilber berichten J. KÖRBL und R. PŘIBIL[3]. Quecksilber gibt mit überschüssigem Thiosemicarbazid einen in saurer Lösung beständigen farblosen Komplex, der in alkalischem Medium unter Abscheidung von HgS zerfällt. Da andere Kationen mit Thiosemicarbazid keine oder nur unbeständige Komplexe liefern, kann das Verfahren zur Bestimmung dieser Kationen dienen, soweit sie in saurer Lösung komplexometrisch titrierbar sind. Dies trifft für *Bi, Pb, Cd und Zn* zu, die auf diese Art auch neben großen Hg-Mengen erfaßt werden können. Eine Modifikation ermöglicht auch Bestimmung von Quecksilber selbst. Störend wirken nur Eisen(III) und Kupfer(II). — *Bestimmung von Wismut neben Quecksilber.* Man versetzt die genügend saure Lösung (p_H 1—2) je nach der Hg-Menge rasch mit 5—25 ml 0,1 m Thiosemicarbazidlösung, verdünnt auf 100—200 ml, gibt einige Tr. 0,1%ige Xylenolorangelösung als Indicator zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbübergang Rot-Gelb. — Zur *Bestimmung von Blei, Cadmium und Zink* verfährt man zunächst ebenso, neutralisiert aber nach dem Indicatorzusatz mit festem Urotropin bis zur intensiv roten Indicatorfarbe (p_H 5—6) und titriert dann erst auf Gelb. Für die Cd-Bestimmung kann das zum Neutralisieren dienende Urotropin zum Teil (nicht ganz) durch Pyridin ersetzt werden. — *Bestimmung von Quecksilber neben Pb, Zn oder Cd.* Man bestimmt durch ÄDTA-Titration bei p_H 5—6 die Summe von Quecksilber und dem zweiten Metall, maskiert dann das Quecksilber mit Thiosemicarbazid und titriert das nun frei gewordene, dem Quecksilber äquivalente ÄDTA mit Blei- oder Zinksalz. Die Farbumschläge sind sehr scharf. — Bei der *Bestimmung von Wismut und Quecksilber nebeneinander* wird die Summentitration bei p_H2 begonnen. Erst gegen Ende der Titration gibt man Urotropin bis zur Rotfärbung des Indicators zu. Nach beendeter Titration maskiert man mit Thiosemicarbazid und verfährt weiter wie beschrieben. A. KURTENACKER

Über die röntgenabsorptiometrische Mikrobestimmung von Quecksilber und Jod in sehr kleinem wäßrigen Lösungsvolumen (0,1 μgin 0,5 μl) berichten J. LEROUX, P. A. MAFFETT und J. L. MONKMAN[4]. Gemessen wird die Intensitätsabnahme von Röntgenstrahlung in wäßrigen Lösungen. Die Gesetzmäßigkeit dieser Abnahme wird in eine Gleichung gefaßt. Maximale Empfindlichkeit erreicht man bei großen

[1] Analyst **82**, 284—285 (1957). C.S.I.R.O. Adelaide (Südaustralien).

[2] Siehe H. DIEHL und J. L. ELLINGBOE: Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957).

[3] Chem. Listy **51**, 667—671 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. und Akad. Wissensch. Prag (ČSR).

[4] Analyt. Chemistry **29**, 1089—1092 (1957). Occupat. Health Div., Ottawa (Canada).

Schichtdicken und großen Massenschwächungskoeffizienten, also mit relativ langwelliger Strahlung, d. h. mit niedriger Röhrenspannung. Bei festliegenden Meßbedingungen läßt sich die Empfindlichkeit für eine bestimmte Substanz berechnen. Verff. benutzen eine mit 20 kV betriebene Molybdänröhre (effektive Wellenlänge für 0,1 n HNO_3 = 0,72 Å) und als Küvette eine Glascapillare von 24,4 mm Länge und 0,161 mm lichter Weite mit einem Fassungsvermögen von 0,5 μl, als Empfänger ein argongefülltes Zählrohr (Zählausbeute 15%). Die Küvette ist in die Bohrung eines Bleiklotzes auf einem Stahlstativ in reproduzierbarer Lage eingepaßt. Die mit dieser Anordnung gemessenen Eichkurven für die Bestimmung von Quecksilber [$Hg(NO_3)_2$] in 0,1 n salpetersauren Lösungen (0,25—2,5 μg/0,5 μl) und für die Bestimmung von Jod in 0,003—0,05 n Lösungen sind in den angegebenen Konzentrationsbereichen linear. Für Quecksilber wird ein Bestimmungsfehler von $\pm$ 0,045 μg angegeben. H. Hartkamp

Gallium. J. Szonntagh und J. Rozmanith[1] haben die *polarographische Ga-Bestimmung* für die bisher nur wenig zureichende Vorschriften bekannt sind[2] verbessert. In ausführlichen Versuchen wird festgestellt, daß die p_H-abhängige Stufenhöhe im p_H-Bereich 5,35—6,35 konstant ist, wenn in 0,5 m Kaliumchloridlösung mit 0,005% Gelatine gearbeitet wird. Der p_H-Wert wird mit Bromkresolpurpur oder mit Methylenblau und Methylrot im Verhältnis 1 : 2 als Indicator mit Kalilauge eingestellt. Es wird Stickstoffatmosphäre und Kompensation des Kapazitätsstroms empfohlen. Aluminium ist ohne Einfluß auf die Stufenhöhe, Zink muß entfernt werden. Die Lösungen müssen innerhalb von zwei Stunden verarbeitet sein, da andernfalls Fehler infolge Hydrolyse auftreten. Die Polarogramme sind gut reproduzierbar; die Lösungen sollen etwa $5 \cdot 10^{-4}$ m sein. K. Cruse

V. I. Lysenko und P. P. Cyb[3] haben die Möglichkeit der polarographischen Galliumbestimmung in ammoniakalischem Medium untersucht. Danach ist die Bestimmung in einer Lösung durchführbar, die 1,3 n—6,6 n an Ammoniak und etwa 1,8 n an Ammoniumsulfat oder -chlorid ist. Die störende Wirkung des Sauerstoffs kann bei Galliumgehalten über 10 mg/l in einfacher Weise durch Zusatz von 4 Tr. gesätt. Natriumsulfitlösung und 2 Tr. 0,2%iger Gelatinelösung zu 20 ml Lösung der Probe beseitigt werden. Die Stufenhöhen sind im Bereich von 0,01—0,3 mg Ga/ml der Galliumkonzentration proportional. Das Halbstufenpotential (gemessen gegen die gesätt. Kalomolelektrode) beträgt — 1,60 bis — 1,62 V. Die Trennung des Galliums von Zn und Pb geschieht durch Extraktion mit Äther. Nach Einengen des Ätherextraktes gibt man zum Rückstand 4—5 Tr. Wasserstoffperoxyd, um organische Substanzen zu zerstören, verdampft, nimmt mit 6 m Salzsäure (1 : 1) auf, neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorot, gibt noch 5 ml 25%iges Ammoniak im Überschuß zu und füllt im 25 ml-Meßkolben zur Marke auf. 20 ml dieser Lösung werden mit 4 Tr. gesätt. Na_2SO_3-Lösung und 2 Tr. 0,2%iger Gelatinelösung versetzt, worauf man von — 1,4 bis — 1,8 V polarographiert. Die Bestimmung gelingt auf diese Art in Gegenwart von Fe, Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Mn, Bi, Mo, Se, Te, Ti, As, In, Tl, Si, Ge, P; die Fehler betragen 0,002%—0,2% absolut bei Gehalten von 0,025—0,25% Ga. W. Böhm

---

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 99—104 (1956). Univ. d. Chem. Industrie, Veszprém (Ungarn).

[2] Zeltzer, S.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **4**, 319 (1932). — Challenger, G.: Thesis, Harvard Univ. 1945.

[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 794—796 (1957) [Russisch]. Allunions-Wiss.-Forschungsinst. f. Hüttenmetallurgie.

Der elektrometrische Endpunkt bei der argentometrischen Bestimmung von Cer(IV) wird von B. R. Sant[1] untersucht. Cer(IV) reagiert mit überschüssigem KSCN entsprechend der Gleichung: $6\ Ce(SO_4)_2 + KSCN + 4\ H_2O \rightarrow 3\ Ce_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + 3\ H_2SO_4 + HCN$. Man kann nun das überschüssige KSCN mit $AgNO_3$ elektrometrisch zurücktitrieren. $6\ Ce(SO_4)_2 \approx 1\ KSCN \approx 1\ AgNO_3$. Es werden dazu ein Potentiometer mit empfindlichem Galvanometer, Ag-Draht als Indicatorelektrode, gesättigte Kalomelelektrode als Bezugselektrode und gesättigte KNO_3-Lösung als Salzbrückenlösung verwendet. Der Potentialsprung wird durch überschüssige Mengen Schwefelsäure und/oder Cer(III) nicht beeinflußt. Auch andere Fremdstoffe stören praktisch nicht. Die Durchführung als amperometrische Titration wird z. Zt noch bearbeitet. Hildegard Pluskal

Über die Schnellbestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen berichtet H. Malissa[2]. Die beim Durchleiten der kohlensäurehaltigen Verbrennungsgase durch Natronlauge auftretenden Leitfähigkeitsänderungen, welche nach elektrischer Verstärkung kontinuierlich registriert werden, sind ein Maß für den vorhandenen Kohlenstoff[3]. Eine einzelne Bestimmung benötigt nach der Einwaage im Durchschnitt 2,5 min. Einzelheiten sind dem mit 7 Abbildungen versehenen Original zu entnehmen. Über weitere Fortschritte mit dieser Methode, über die Bestimmung des Schwefels und die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel nach dem gleichen Prinzip soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. H. Garschagen

Die colorimetrische Bestimmung von Rhodaniden oder Cyaniden nach W. N. Aldridge[4] durch Überführen in CNBr und Reaktion mit Pyridin und Benzidin wird, wie J. R. Hudson und J. R. A. Pollock[5] berichten, durch Glycin gestört[6], welches nach Behandlung mit diesen Reagentien ein analoges Absorptionsspektrum liefert. Nach den Untersuchungen der Verff. reagiert Glycin ebenfalls mit Brom zu CNBr, jedoch nur in neutraler Lösung. Die Störung kann also dadurch vermieden werden, daß vor Zugabe des Bromwassers mit Salzsäure angesäuert wird.
G. Denk

Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure. Nach H. Fukamauchi, M. Sekiguchi und K. Iiyoshi[7] kann ein Gemisch aus Na_2TiF_6, NaF und H_2O_2 (Molverhältnis 1:4:1) in saurer Lösung als *Farbreagens auf Kieselsäure* dienen. Es setzt sich mit Silicationen unter Bildung von Hexafluorosilicat und der äquivalenten Menge gelber Peroxytitansäure um. Mit einem photoelektrischen Colorimeter können bei 420 mμ mit einer 1 cm-Zelle in 1 n Schwefelsäure 0,1 mg SiO_2/10 ml nachgewiesen werden. Da das Reagens mit Glas reagiert, dürfen nur Kunststoffgefäße verwendet werden.

---

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **76**, 590—592 (1957). Hindu Univ., Banaras (Indien).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 553—563. Max-Planck-Inst. für Eisenforsch. Düsseldorf.

[3] Koch, W., und H. Malissa: Arch. Eisenhüttenw. **27**, 695 (1956); vgl. diese Z. **158**, 61 (1957).

[4] Analyst **69**, 262 (1944); vgl. diese Z. **140**, 395 (1953).

[5] Analyst **82**, 374 (1957). Brewing Ind. Res. Found., Lyttel Hall, Nutfield (England).

[6] Siehe auch F. J. Ludzack, W. A. Moore und C. C. Ruchhoft: Analyt. Chemistry **26**, 1784 (1954); vgl. diese Z. **148**, 375 (1955/56).

[7] Jap. Analyst **6**, 229—232 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) College Pharm., Tokyo (Japan).

Nach einer weiteren Mitteilung von H. Fukamauchi, M. Sekiguchi und K. Iyoshi[1] eignet sich die Methode zur colorimetrischen Bestimmung von 2—14 mg SiO_2/20 ml Lösung, zu der 4 ml des Reagensgemisches, welches 0,05 m an Titan ist, gegeben werden. G. Denk

Zinn. Nach E. Ružička[2] sind außer den früher[3] untersuchten Oxazonen auch *Resorufin* [7-Hydroxyphenoxazon-(2)], *Äthylresorufin* [7-Äthoxyphenoxazon-(2)], *Acetylresorufin* [7-Acetoxyphenoxazon-(2)] und *Tetrabromresorufin* [1,3,6,8-Tetrabrom-7-hydroxyphenoxazon-(2)] als Reagentien zum *Nachweis von Zinn* geeignet. Die roten bis rotbraunen Lösungen färben sich bei Zusatz von Sn^{II} in stark saurem Medium unter Bildung der Leukoverbindungen grün oder blau, mitunter werden sie farblos. An der Luft tritt die rote Farbe allmählich wieder auf. — *Ausführung.* In der Proberöhre versetzt man 1 ml der zu prüfenden Lösung mit 2 Tr. konz. Salzsäure und fügt tropfenweise 0,1%ige äthanolische Reagenslösung bis zum Farbumschlag zu (Empfindlichkeit $p_D = 4{,}7$—5,0). — Zum Tüpfelnachweis gibt man auf das Papier (Schl. & Sch. Nr. 589[3]) 1 Tr. Reagenslösung und 1 Tr. der mit Salzsäure stark angesäuerten Probelösung. In Anwesenheit von Sn^{II} bildet sich ein grüner Tüpfel mit rotem Rand ($p_D = 6{,}0$—6,7). In 30—45 min verschwindet die Grünfärbung wieder. — Mit Tetrabromresorufin kann man auch in konz. schwefelsaurer Lösung arbeiten. Dazu unterschichtet man 1 ml der zu untersuchenden Lösung in der Proberöhre vorsichtig mit der 0,1%igen Reagenslösung in konz. Schwefelsäure. An der Schichtgrenze bildet sich ein grüner Ring ($p_D = 4{,}0$). Auf der Tüpfelplatte mischt man je 1 Tr. Probe- und Reagenslösung und beobachtet die Verfärbung ($p_D = 4{,}7$). In salzsaurer Lösung stören Fe^{2+}, Cr^{2+}, Ti^{3+} und Fe^{3+} (wenn von dem letzten mehr als 1 Fe^{3+} auf 2 Sn^{2+} vorhanden ist). In schwefelsaurer Lösung sind Fe^{2+} und Fe^{3+} ohne Einfluß. Störend wirken aber auch hier die stark gefärbten Ionen Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}. Man kann alle Störstoffe durch Fällen mit 30%iger Alkalilauge beseitigen. Der Zinnnachweis erfolgt dann allerdings mit verminderter Empfindlichkeit. A. Kurtenacker

Blei. Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolajeva[4] bestimmen *kleine Bleimengen mit Dithizon oder Chromat.* Bei der *Dithizonmethode* wird zuerst in saurem Medium bei p_H 2 Kupfer mit Dithizon extrahiert und gleichzeitig titriert, dann im Neutralen (p_H 6,8—7,4) Zink mit Kaliumcyanoferrat(II) gefällt und bei p_H 8,5—9,0 Blei mit Dithizon extrahiert und gleichzeitig titriert, wobei Fe mit Citronen- oder Weinsäure in Lösung gehalten wird. — *Analysengang.* Zur Abtrennung von Cu neutralisiert man einen 5—10 μg Pb entsprechenden Teil der Analysenlösung gegen Phenolrot und gibt soviel 1 n Salzsäure dazu, daß die Lösung 0,01 n daran wird. Danach gibt man 0,2%ige Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform mit bekanntem Kupfertiter in Portionen von 1 ml dazu, schüttelt nach jeder Zugabe kräftig durch und trennt die Chloroformschicht ab. Das Extrahieren wird so lange fortgesetzt, bis die organische Schicht nicht mehr rot gefärbt wird, sondern grün bleibt. Aus der Menge der verbrauchten Dithizonlösung wird der Cu-Gehalt berechnet. Zur Bestimmung des Bleis wird die nach der Abtrennung des Cu verbleibende Lösung mit Sodalösung gegen Phenolrot auf Orange (p_H 6,8—7,4) neutralisiert. Dazu gibt man 1 ml 10%ige Hexacyanoferrat(II)-lösung, 2 ml 1%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 2 ml 10%ige Ammoniumcitrat-, Citronen-

[1] Japan Analyst **6**, 303—305 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.).

[2] Chem. Listy **49**, 1729—1730 (1955). Pädagog. Hochsch. Olmütz (ČSR).

[3] Ružička, E.: Chem. Listy **48**, 45 (1954); vgl. diese Z. **145**, 211 (1955). Weitere einschlägige Mitteilungen von E. Ružička vgl. diese Z. **158**, 365 (1957).

[4] Zavodskaja Laborat. **23**, 652—655 (1957). [Russisch]. „Wodgeo"-Inst. (UdSSR).

säure- oder Natriumtartratlösung. Man schüttelt gut durch und neutralisiert mit Soda gegen Phenolrot bis zur Rotfärbung (p_H 8,5—9). Dann läßt man 1 ml 0,2%ige eingestellte Dithizonlösung zufließen, schüttelt 2 min, trennt die Lösungsmittelschicht ab, wiederholt die Extraktion mit einem weiteren Milliliter Dithizonlösung wiederholt und verfährt so weiter, bis die organische Lösung nicht mehr rot wird. Aus der verbrauchten Dithizonlösung ergibt sich der Bleigehalt. Zur Titerstellung der Dithizonlösung nimmt man 2,5 ml Standardbleilösung, die 5 μg Pb/ml enthält, füllt auf 20 ml auf und titriert wie oben. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den theoretischen überein, die Empfindlichkeit der Methode beträgt bei der angegebenen Konzentration der Dithizonlösung 2,5 μg Pb/50 ml. — Die *Chromatmethode* wird von Fe gestört, das vom Blei durch Zugabe einer ZnS-Suspension getrennt wird, wobei gleichzeitig Pb aus dem großen Volumen der Analysenlösung angereichert und mit Chromat als $PbCrO_4$ oder $K_2Pb(CrO_4)$ gefällt wird. — *Ausführung.* Man neutralisiert einen aliquoten Teil der Analysenlösung, der nicht mehr als 10 μg Pb enthält, gibt 1 ml 1%ige Schwefelsäure auf je 100 ml Lösung sowie 0,5 ml ZnS-Suspension (s. unten) dazu, läßt 1 Std unter gelegentlichem Umrühren stehen und filtriert. Der Niederschlag wird gewaschen, mit heißem Wasser in ein Becherglas gespült und in Salzsäure (1:3) gelöst. Man kocht die Lösung bis zum Verschwinden des H_2S-Geruches, gibt 2—3 Tropfen Salpetersäure zu, dampft auf 1,5—2 ml ein und bringt dann in ein 10 ml-Zentrifugenglas mit wenig Waschwasser, so daß man nicht mehr als 4 ml Flüssigkeit erhält. Zu dieser Lösung gibt man 150—200 mg Ammoniumchlorid, neutralisiert gegen Phenolrot bis zur schwachen Färbung und gibt 50%ige Essigsäure bis zum Umschlag nach Orange zu. Zur Fällung als $PbCrO_4$ fügt man noch einen Überschuß von 0,5 ml der Essigsäure zu, versetzt mit 1 ml 30%iger K_2CrO_4-Lösung, zentrifugiert nach einigen Stunden oder am anderen Tage und wäscht den Niederschlag 3 mal mit je 4 ml 0,4%iger Natriumacetatlösung aus. Man löst den Niederschlag mit 3 ml Salzsäure (1:3) in ein Becherglas, verdünnt auf 5 ml, gibt 10 ml einer 0,02%igen Diphenylcarbazidlösung zu und mißt nach 10 min die Lilafärbung. Zur Fällung als $K_2Pb(CrO_4)_2$ versetzt man die wie oben erhaltene, mit 50%iger Essigsäure neutralisierte Lösung mit 1 ml 40%iger Ammonacetatlösung, fällt mit 1 ml 30%iger K_2CrO_4-Lösung und verfährt weiter wie oben. — *ZnS-Suspension.* Man löst 25 g $ZnCl_2$ in 100 ml Wasser, versetzt mit einer Lösung von 42 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$, und läßt den Niederschlag absitzen. Dann gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht 3—4 mal mit Wasser durch Dekantation, filtriert, wäscht den Niederschlag noch 4—5 mal auf dem Filter, spült ihn in eine Flasche und füllt mit Wasser auf 200 ml auf. Vor Gebrauch ist die Suspension gut durchzuschütteln. W. Böhm

S. Kotrlý[1] empfiehlt *zur komplexometrischen Mikrobestimmung von Blei* Dithizon in alkoholischer Lösung als Indicator. Im Äquivalenzpunkt ergibt sich ein sehr scharfer Farbumsschlag von der roten Farbe des Bleidithizonats zur blau-grünen Färbung des freien Dithizons, wenn im p_H-Bereich 4,7—5,4 mit 0,001—0,000 m ÄDTA-Lösung titriert wird. Selbst 40 μg Pb können noch genau erfaßt werden. Mg und die Erdalkalien stören nicht, die störenden Schwermetalle werden durch Extraktion mit einer Chloroformlösung von Dithizon aus alkalischem Milieu in Gegenwart von Ammoniumcitrat und Kaliumcyanid abgetrennt. Bi^{3+}, Sn^{2+} und Tl^{+} wirken störend. Zinn kann in bekannter Weise als Bromid entfernt werden. Für die Abtrennung von Bi und Tl stehen bisher keine befriedigenden Methoden zur Verfügung. — *Ausführung.* Man versetzt die 0,2—2 mg Pb enthaltende Lösung mit 15 ml 50%iger Ammoniumcitratlösung und 5 ml 20%iger $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung,

[1] Chem. Listy **51**, 730—734 (1957) [Tschechisch]. Militärtechn. Akad. Brno (Brünn) (ČSR).

macht mit Ammoniak gegen Thymolblau alkalisch und gibt 25 ml 10%ige KCN-Lösung zu. Nach dem Durchmischen schüttelt man 15 sec lang mit 5 ml Dithizonlösung (0,4 g in 1000 ml Chloroform), überführt die Chloroformphase quantitativ in einen anderen Scheidetrichter, wiederholt das Ausschütteln so oft (3—4 ml), bis die Chloroformschicht tiefgrün gefärbt bleibt und schüttelt die wäßrige Phase schließlich noch 2 mal mit reinem Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit 20 ml 0,5%iger KCN-Lösung gewaschen, dann zur Zerlegung des Bleikomplexonats mit 10 ml verdünnter Salpetersäure (1:100) ausgeschüttelt und noch 1 mal mit der gleichen Menge Salpetersäure nachgewaschen. Die salpetersauren Auszüge werden im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung versetzt man mit 5 ml Urotropinlösung (140 g in 400 ml Wasser gelöst und mit 120 ml 1 n Salpetersäure angesäuert) und so viel Äthanol, daß sein Gehalt 45% beträgt. Nach Zugabe von 15—20 Tr. Indicator (gesätt. Lösung von Dithizon in 96%igem Äthanol) titriert man mit 0,001 m ÄDTA-Lösung. Ein Blindversuch ist gleichzeitig durchzuführen. A. Kurtenacker

Zirkonium, Hafnium. *Zur Zr-Bestimmung in Gegenwart Seltener Erden* verwenden I. P. Alimarin und S. S. Alikberov[1] *Benzolsulfinsäure* oder ihr Natriumsalz als Fällungsreagens. Es liefert mit Zirkoniumsalzen in saurer Lösung bei einer Grenzverdünnung von 1:400000 einen weißen, flockigen Niederschlag, der sich in konz. Salz- oder Salpetersäure löst und der nach dem Trocknen bei 110° C etwa der Formel $ZrO(C_6H_5SO_2)_2$ entspricht. Seine Löslichkeit in Wasser bei 20° C beträgt $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Die Auswaage erfolgt als ZrO_2 nach dem Glühen bei 800—900° C. Die Salz- oder Salpetersäurekonzentration der Analysenlösung soll nicht höher als 1,5 n sein, am besten 0,5 n. Bei einem Verhältnis Zr zu Seltenen Erden wie 1:10 kann Zr direkt gefällt und bestimmt werden; bei einem Verhältnis von 1:100 und höher löst man den erhaltenen Niederschlag unter Erwärmen in Salzsäure (D 1,19), füllt auf etwa 100 ml auf und wiederholt die Fällung. Eisen fällt mit Benzolsulfinsäure nur aus schwachsaurer Lösung, muß jedoch bei großen Mengen vorher abgetrennt oder mit Ascorbinsäure zu Fe^{2+} reduziert werden. Auch hier ist es besser, den Niederschlag umzufällen. Al und Be stören die Bestimmung nicht; außer Zr werden mit Benzolsulfinsäure noch Th^{IV}, U^{IV}, Ti^{4+} und Sn^{4+} gefällt, aber nicht Nb und Ta. Die Resultate sind gut reproduzierbar, der mittlere Fehler beträgt wenige Zehntel Prozente bei Anwendung von 6—25 mg ZrO_2. W. Böhm

N. S. Poluektov, L. I. Kononjenko und T. A. Suričan[2] bestimmen *Zirkonium und Hafnium* durch komplexometrische Titration unter Verwendung von *p-Nitrophenylazo-brenzcatechin* als Indicator, das mit Zirkoniumsalzen eine rosa Färbung gibt. — *Arbeitsweise.* Man gibt 10 ml Zirkoniumsalzlösung, die von 0,5—40 mg Zr enthalten können und soviel Salzsäure, daß die Lösung ungefähr 2 n daran wird, in einen 50 ml Kolben, erhitzt zum Sieden, versetzt mit etwa 0,2 ml 0,02%iger alkoholischer Indicatorlösung und titriert aus einer Mikrobürette bis zum Umschlag nach Gelb mit 0,05 m ÄDTA-Lösung. Gegen Ende der Titration erhitzt man nochmals zum Sieden, gibt noch 1—2 Tropfen Indicator zu und titriert wieder auf Gelbfärbung. — Durch die Titration in stark saurer Lösung wird Zirkonium spezifisch erfaßt. Es stören nicht: Fe^{2+}, Th, Ti, Sn^{4+}, Mo, Nb, Al, Ca, Bi, Sb, Cu, Ni, Ge, Seltene Erden, Hg u. a. in Mengen, die die des Zirkons nicht übertreffen; dagegen stören V, Ta und W. Starke Oxydations- und Reduktionsmittel

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 658—660 (1957) [Russisch]. Inst. f. Chem. Technol., Moskau.

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 660—662 (1957) [Russisch].

zerstören das Reagens, weshalb zum Lösen keine Salpetersäure verwendet werden soll. Sulfationen bleiben in Mengen von 10—20 mg ohne Einfluß ebenso wie 10 mg Weinsäure; Oxalsäure gibt zu niedrige Ergebnisse, Fluorid und Phosphat verhindern die Titration. Bei Gegenwart von Fe^{3+} löst man den beim Abrauchen mit Salzsäure erhaltenen Chloridrückstand unter Erwärmen in 2 ml konz. Salzsäure und 2 ml 25%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, kocht nach Zugabe von 6 ml Wasser auf, gibt Indicatorlösung zu und titriert wie oben. Die Bestimmung von Hafnium verläuft entsprechend. — *Darstellung des p-Nitrophenylazo-brenzcatechins* (4-Nitrophenyl-1 azo-1′-3,4-dihydroxybenzol): 1,4 g p-Nitranilin löst man in 6 ml Eisessig gibt 2 ml konz. Salzsäure dazu und kühlt auf 0° C ab. Dann löst man 0,7 g $NaNO_2$ in 1—1,5 ml Wasser, kühlt auf 0° C und gießt die Lösung unter gutem Rühren in die p-Nitranilinlösung. Nach 10—15 min gibt man dazu 0,5 g Harnstoff, filtriert wenn nötig, und läßt langsam unter gutem Rühren eine Lösung von 1,1 g Brenzcatechin und 3,0 g Natriumacetat in 10 ml Wasser einfließen, Nach 1 Std filtriert man den Farbstoff ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet. W. Böhm

V. G. Gorjušina und E. V. Romanova[1] beschreiben die *komplexometrische Titration von Zirkonium* in 2 n salzsaurer Lösung mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) gegen Eriochromschwarz T und Carminsäure als Indicatoren. Die Gegenwart größerer Mengen von Al, Bi, Seltenen Erden, Ti, Uran und anderen Elementen stört ebensowenig wie die größerer Sulfatmengen; Fe^{3+} (bis 100 mg) wird mit Sn^{2+} zu Fe^{2+} reduziert. Die Bestimmung gelingt in dem weiten Bereich von 1—100 mg Zirkonium. — *Analysengang für Zirkoniumsalze.* 0,5 g Zr-Salz werden in Salzsäure 1 : 5 gelöst und in einem 50 ml-Meßkolben mit 2 n Salzsäure aufgefüllt. Bei der Analyse von Zirkoniumchlorid, -sulfat oder -nitrat werden 10 ml Lösung in einen 100 ml-Titrierkolben gefüllt, mit 20—30 ml Salzsäure 1 : 5 verdünnt und mit dem Indicator (Gemisch aus Eriochromschwarz T und NaCl 1 : 50) versetzt. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird mit einer 0,05 m gegen Zirkonium eingestellten ÄDTA-Lösung titriert. Gegen Ende der Titration, wenn die Farbe der Lösung von Blauviolett nach Violettrosa umschlägt, erhitzt man die Lösung nochmals zum Sieden und gibt tropfenweise ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Rosa dazu. — Bei der Analyse von Fluozirkonaten dampft man 10 ml der Analysenlösung mit 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) zur Trockne, löst den Rückstand in 20—30 ml 2 n Salzsäure und titriert wie oben. — *Bestimmung des Zirkoniums in Konzentraten.* 0,2 g des feingepulverten Konzentrats werden in einer Platinschale mit 2—3 g Kaliumhydrogenfluorid erhitzt, bis die erhaltene Schmelze hart wird; dann erhitzt man in einem Muffelofen bei etwa 900° C bis zur klaren Schmelze. Nach Abkühlung gibt man in die Schale 5—7 ml Schwefelsäure 1 : 1 und erhitzt zuerst vorsichtig, dann stärker bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Nebel und dann nochmals im Muffelofen bei 500—600° C bis zum Klarwerden der Schmelze. Nach Abkühlung bringt man die Schmelze in ein Becherglas mit 150—200 ml heißem Wasser, gibt 10—15 ml Salzsäure (D 1,19) dazu und erhitzt bis zur vollständigen Lösung. Dann fällt man das Zirkonium mit einem Überschuß von Ammoniak, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert, wäscht einige Male mit heißer 2%iger Ammoniumnitratlösung und löst in heißer 2 n Salzsäure. Man gibt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit 2 n Salzsäure auf, entnimmt zur Titration 50 ml Lösung und titriert wie oben mit 0,05 m ÄDTA-Lösung.

Die Zirkoniumkonzentrate können auch mit 4 g Kaliumhydroxyd und 2 g wasserfreiem Borax aufgeschlossen werden. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser wird vom Hydroxydniederschlag abfiltriert, der gewaschen, in 2 n Salzsäure gelöst und wie oben weiter behandelt wird. W. Böhm

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 781—784 (1957) [Russisch].

Nach H. Tůma und N. Tietz[1] kann Zirkonium auf Grund der citronengelben Färbung photometrisch bestimmt werden, die in saurer Lösung mit Morinlösung entsteht. Man arbeitet am besten in 0,4—0,7 n salzsaurer Lösung, in der die Farbintensität konstant ist. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift (Gleichhalten der Temperatur, der Morinkonzentration usw.) ist das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich 0—0,5 mg Zr/100 ml erfüllt. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Fe^{II}, Cr^{III}, ebenso nicht durch kleine Mengen anderer Elemente, wie sie in *Eisenlegierungen* und den daraus isolierten *Carbiden* vorkommen. — *Ausführung.* Man bringt die bis zu 0,5 mg Zr enthaltende Probe in passender Weise (z. B. durch Chlorieren) in Lösung, fällt aus der Lösung Fe, Zn und kleine Mengen anderer Elemente mit Ammoniak, dekantiert mit wenig Wasser, löst den Niederschlag in der notwendigen Menge Salzsäure, gibt 1 ml 2% ige Ascorbinsäurelösung (zur Fe^{III}-Reduktion) und soviel Salzsäure zu, daß die Lösung nach dem Verdünnen auf 100 ml 0,5 n salzsauer wird und füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. Von dieser Lösung füllt man je 10 ml zusammen mit je 5 ml Methanol in zwei trockene Küvetten, temperiert auf 20° C, worauf in die eine Küvette 1 ml 0,2% ige methanolische Morinlösung, in die andere 1 ml Methanol kommt. Nach genau 30 oder 120 min mißt man beide Küvetteninhalte bei 436 mμ. Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht dem Zr-Gehalt, der einer Eichkurve entnommen wird. Die Analysengenauigkeit ist für technische Untersuchungen ausreichend.

A. Kurtenacker

Polarographische Bestimmung von Thorium. R. P. Graham und G. B. Larrabee[2] beschreiben die indirekte Bestimmung von Thorium durch die polarographische Bestimmung von *m-Nitrobenzoesäure* (NBS), *m-Nitrophenylarsonsäure* (NPA) oder *8-Hydroxychinolin* (Oxin) nach Wiederauflösung der Fällung des Thoriums mit diesen Reagentien unter gleichzeitiger Maskierung des Thoriums. Die Fällung mit NBS wird als besonders spezifische und schnelle Methode empfohlen. — *Vorschriften. Oxinfällung.* 50 ml Thoriumlösung mit etwa 10 mg Th werden tropfenweise so lange mit 8 n Natronlauge versetzt, bis sich das Hydroxyd beim Rühren gerade wieder gelöst hat. Dann wird mit 10 ml einer 2,5% igen Oxinlösung in 1 n Essigsäure und 12 g Harnstoff 20 min lang kurz unter dem Siedepunkt der Lösung gehalten, bis der rotorange Niederschlag koaguliert ist. Durch ein Whatman-Filter Nr. 42 wird filtriert und gut mit Wasser nachgewaschen. Die Fällung wird mit 6 n Salzsäure gelöst, es werden 5 ml 20% ige Weinsäure zugesetzt, und schließlich wird der p_H-Wert der Lösung mit 8 n Natronlauge auf den Umschlag von Alizarinblau eingestellt. Nach Zugabe von 2 ml 8 n Natronlauge, 35 ml 0,1 m Dinatriumhydrogenphosphat-Natronlauge-Pufferlösung vom p_H Wert 12 und 1 ml 0,75% iger Gelatinelösung wird auf 100 ml aufgefüllt und polarographiert. Die Höhe der einzigen Diffusionsstromstufe des Oxins ist bis zu mindestens 10 mg Th in 100 ml dieser Pufferlösung der Thoriummenge direkt proportional. — *Mit NPA* werden analytisch auswertbare Fällungen nur im p_H-Bereich 1,4—2,6 erhalten. Die Thoriumlösung (wie oben) wird daher zunächst (mit 4 n Ammoniaklösung) auf den p_H-Wert 2,0 ± 0,1 eingestellt. Gefällt wird mit 50 ml einer 0,24% igen wäßrigen NPA-Lösung vom gleichen p_H-Wert; man läßt dann 2 Std koagulieren, filtriert und wäscht viermal mit Wasser nach. Gelöst wird in heißer Tartratlösung (0,5 n Weinsäurelösung, mit konz. Natronlauge gegen Phenolphthalein stark alkalisch gemacht), man versetzt dann mit 5 n Perchlorsäure bis Methylrot umschlägt. Nach Zugabe von 35 ml gesättigter Kaliumhydrogenphthalatlösung wird auf 100 ml aufgefüllt und

[1] Chem. Listy **51**, 722—725 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Materialien u. Technol. Prag (ČSR).

[2] Analyst **82**, 415—422 (1957). McMaster Univ., Hamilton, Ontario (Canada).

polarographiert. Die Stufenhöhe ist bis zu 20 mg Th dem Thoriumgehalt proportional. — Auch für die *Fällung mit NBS* ist die sorgfältige Einhaltung des p_H-Wertes erforderlich. Die Thoriumlösung (wie oben) wird daher mit 3—4 ml 12n Salzsäure und 50 ml gesättigter, wäßriger NBS-Lösung versetzt und mit 7,5n Ammoniaklösung bis zum p_H-Wert 2,15 ± 0,1 titriert. Die Fällung wird in der Hitze 15 min koaguliert und durch ein Whatman-Filter Nr. 40 abfiltriert. Zur Auflösung wird heiße 4n Überchlorsäure verwendet, nach Zugabe von 5 ml 20%iger Weinsäure wird dann bis zum Umschlag von Methylrot mit 15n Ammoniaklösung versetzt, schließlich werden 35 ml gesättigte Kaliumhydrogenphthalatlösung und (als Maximumunterdrücker) 10 Tropfen einer 1%igen Lösung von 1-Naphthol in Äthylalkohol zugegeben. Man füllt auf 100 ml auf und polarographiert. Die Höhe der einzigen Stufe ist bis zum Gehalt von 12 mg Th dem Thoriumgehalt proportional. In 25 ml-Proben mit 6—10 mg Th liegt der mittlere Fehler auch bei Gegenwart von 230 mg Mg und 19 mg Zn (als Chloriden) bei ± 0,10 mg. — Sämtliche Polarogramme werden nach Durchperlen von Stickstoff während 10 min aufgenommen. K. Cruse

Phosphate. *Zur Bestimmung von Orthophosphat, Pyrophosphat und Triphosphat mit Hexamminkobalt(III)-chlorid* gibt Y. Takashima[1] folgende *Vorschriften*[2]. *Gravimetrische Bestimmung.* Zu 30 ml Pufferlösung (bei Orthophosphat vom p_H-Wert 12,3 aus 0,05n Boraxlösung und 0,1n Natronlauge, bei Pyro- und Triphosphat vom p_H-Wert 7,9 aus 0,05n Boraxlösung und 0,1n Salzsäure, beide nach Sörensen) gibt man die Phosphatlösung und 5—10 ml 0,05m wäßrige Hexamminkobalt(III)-chloridlösung. Man läßt 2 Std stehen, saugt die orangegelbe Fällung ab, wäscht 3—4mal mit 0,02%iger Reagenslösung nach und trocknet gewichtskonstant bei 110° C. — Der relative Fehler liegt bei ± 2%. In Mischungen aus Ortho- und Pyrophosphat können die beiden Bestandteile (bei p_H 12,3 bzw. 7,9) und in Gemischen von Ortho- und Triphosphat kann Triphosphat (bei p_H 7,9) gut bestimmt werden, wenn die Gewichtsverhältnisse 1 : 2 nicht überschritten werden. *Radiometrische Bestimmung.* 4—5 Tropfen der mit ^{60}Co markierten 0,05 m $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung werden zu 0,5 ml der gepufferten Phosphatlösung gegeben. Man läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht 4mal mit kaltem Wasser nach. Den Niederschlag löst man mit 1 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und einigen Tropfen Essigsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad, filtriert in eine Glasschale und dampft zur Trockne ein. Die Radioaktivität des Rückstandes wird mit dem Lauritsen-Elektroskop gemessen. Die Arbeitskurve (relat. Radioaktivität/Phosphatmenge) ist linear. Die Methode eignet sich für geringe Phosphatmengen von 2,5—52 µg; der Fehler beträgt etwa 10%. Margot Zimmermann

K. Gassner[3] teilt seine Erfahrungen mit der *papierchromatographischen Bestimmung kondensierter Phosphate*[4] mit und macht Vorschläge zur Verbesserung der bekannten Verfahren. Zur weitgehenden Vermeidung der Hydrolyse, die vor allem bei Anwendung saurer Lösungsmittel merklich werden kann, z. B. bei der Reinheitsprüfung von technischem $Na_5P_3O_{10}$, wird nach dem Vorgang von E. Karl-Kroupa[5] mit kurzen Laufzeiten und außerdem bei niedrigen Tempera-

[1] Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C, **2**, 161—166 (1957).

[2] Amperometrische Bestimmung siehe H. W. McCune u. G. J. Arquette: Analyt. Chemistry **27**, 401 (1955); vgl. diese Z. **149**, 290 (1956).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 594—606. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

[4] Vgl. auch diese Z. **149**, 278—292 (1956).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1091 (1956); vgl. diese Z. **155**, 371 (1957).

turen gearbeitet. Dabei werden Polyphosphate mit mehr als 3 P-Atomen in summa erfaßt. Kleine Mengen Orthophosphat werden grundsätzlich nicht chromatographisch, sondern photometrisch bestimmt (Molybdänblaumethode, Ascorbinsäure als Reduktionsmittel, p_H 4). — Es werden ausführlich störende Einflüsse verschiedener Kationen und Anionen untersucht. Fast alle Nichtalkali-Kationen beeinträchtigen die Trennung der verschiedenen Phosphate, die meisten dieser Störungen sind durch Anwendung von ÄDTA (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure), vor allem beim Chromatographieren mit alkalischen Lösungsmitteln, ganz oder teilweise zu beheben. Von den Anionen stören vor allem Sulfat, Sulfit, Formiat das alkalische, Chromat stört das saure Chromatogramm, außerdem stören Arsenat, das einen braunen bis blauen Fleck in Orthophosphathöhe, und Silicat, das einen blauen Fleck am Startpunkt gibt, dagegen nicht Fluorosilicat. Die übrigen Anionen stören zum Teil, wenn sie in höheren Konzentrationen anwesend sind. — Zur Charakterisierung höherkondensierter Polyphosphate werden zwei neue Lösungsmittelgemische angegeben: „Cellosolvelösungsmittel" [80 ml Isopropanol + 5 g Trichloressigsäure + 0,3 ml konz. Ammoniak + 40 ml Wasser + 40 ml Cellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther)] erlaubt die Identifizierung der Polyphosphate bis zum Kondensationsgrad 12 (30stündiges Chromatographieren bei 12—14° C); „Dioxanlösungsmittel" (80 ml Isopropanol + 5 g Trichloressigsäure + 0,3 ml konz. Ammoniak + 70 ml Wasser + 20 ml Cellosolve + 40 ml Dioxan) zieht die (Oligo- und) Polyphosphate bis zu einem Kondensationsgrad von schätzungsweise 20 (berechnet 40) nach 18—20stündigem Chromatographieren auf eine Strecke von 20—30 cm auseinander, jedoch werden nicht alle Individuen getrennt. Das ist aber für eine Charakterisierung eines Polyphosphatgemisches nicht unbedingt erforderlich, sondern es genügt, durch Einteilen des Chromatogramms längs der Laufrichtung in äquidistante Streifen bzw. R_f-Bereiche und Bestimmung des Phosphorgehalts in ihnen eine für jedes Polyphosphatgemisch charakteristische P_2O_5-Verteilungskurve aufzunehmen. R_f-Werte der neuen Lösungsmittel:

Lösungsmittel	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta
Cellosolvelösungsmittel . .	0,80	0,59	0,45	0,35	0,26	0,18	0,11
Dioxanlösungsmittel . . .	0,79	0,62	0,53	0,49	0,44	0,32	—

W. Dewald

Zur colorimetrischen Bestimmung von Vanadium reduzieren F. Bermejo-Martínez und A. Prieto-Bouza[1] mit ÄDTA zum blauen Vanadylsalz, dessen Farbe durch Komplexbildung mit überschüssigem ÄDTA noch verstärkt wird. Die Intensität der Färbung ist p_H-abhängig; man mißt am günstigsten in alkalischer Lösung, etwa bei p_H 11,2—11,62. Die blaue Färbung der Lösung ist äußerst beständig. Die Bestimmung kann in Gegenwart von Wolfram und Molybdän durchgeführt werden. Titan stört, da es bei dem geforderten p_H-Wert einen Niederschlag bildet. Die Methode ist für Vanadiumkonzentrationen zwischen 0,05 und 1,0 mg V/ml anwendbar, die besten Werte erhält man in Lösungen mit 0,2—0,7 mg V/ml bei 588 mμ. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurven gibt man die 0,0, 0,05, 0,10 bis 10,0 mg V entsprechenden Mengen einer wäßrigen Lösung von Ammoniummetavanadat, die 1 mg V/ml enthält, in einen Erlenmeyer-Kolben und verdünnt auf 10 ml. Dann versetzt man mit 3 ml 0,1 m Dinatrium-ÄDTA-Lösung und 2 ml Eisessig und bringt zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit 2 n Natronlauge neutralisiert und im Meßkölbchen auf 10 ml gebracht. Man mischt gut durch

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 44, 58—61 (1957). C.S.I.C., Santiago de Compostela Spanien).

und mißt die Absorption in 1 cm-Küvetten bei 1000 oder 588 mμ im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU. Zur Bestimmung der unbekannten Proben wird in gleicher Weise verfahren. Das Beersche Gesetz gilt. IRMGARD PFITZER

In Beiträgen zur Analytik und Chemie der Dithionite geben E. SCHULEK und L. MAROS[1] einen Überblick ihrer schon mitgeteilten Beobachtungen, wonach bei der Einwirkung von Wasser auf Schwefel als Primärprodukt Sulfoxylsäure entsteht, diese aber äußerst rasch Thioschwefelsäure bildet: $2\,H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O$. In Gegenwart von Silberionen wird Thiosulfat in Silbersulfid und freie Schwefelsäure umgesetzt: $S_2O_3^{2-} + 2\,Ag^+ + H_2O = Ag_2S + SO_4^{2-} + 2\,H^+$. Dithionit disproportioniert beim Erwärmen in neutraler wäßriger Lösung unter Bildung von Hydrogensulfit und Thiosulfat $2\,S_2O_4^{2-} + H_2O = 2\,HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$. Jod reagiert mit Dithionit, Sulfit und Thiosulfat in bekannter Art. Auf Grund dieses Verhaltens wird eine *Methode zur Bestimmung von Dithionit, Thiosulfat, Pyrosulfit und Schwefeldioxyd* gegebenenfalls Sulfit) nebeneinander entwickelt. — *Ausführung.* 1. Man fügt die Einwaage von 0,07—0,1 g Dithionit zu einem Gemisch von 30 ml 0,1 n Jodlösung und etwa 50 ml Wasser und titriert nach etwa 1 min den Jodidüberschuß mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück (Verbrauch auf 1 g Einwaage berechnet A Milliliter 0,1 n Jodlösung). — 2. Man fügt eine neue Einwaage von 1,9—2,1 g Dithionit zu 250 ml Wasser von 70—80° C, die unmittelbar vorher ausgekocht worden sind. Auf die Lösung wird unverzüglich eine 1 cm dicke Schicht Paraffinöl gebracht. Man erwärmt 25—30 min auf dem Wasserbade und füllt nach Entfernen der Paraffinschicht in einem 500 ml-Meßkolben zur Marke auf (Lösung L). 20 ml der Lösung L werden nach Zufügen von 0,5 g Natriumacetat und 20—30 ml Wasser mit 0,1 n Jodlösung zur Stärkeblaufärbung titriert (Verbrauch für 1 g Einwaage B Milliliter 0,1 n Jodlösung). — 3. 50 ml Lösung L werden mit 0,1 n Natronlauge gegen Thymolphthalein als Indicator bis zur Blaufärbung titriert (Verbrauch für 1 g Einwaage C Milliliter 0,1 n NaOH-Lösung). Der austitrierten Lösung werden 8 ml 5%ige $AgNO_3$-Lösung und 20 ml 3%ige H_2O_2-Lösung zugesetzt. Nach dem Aufkochen und Filtrieren fällt man den Ag^+-Überschuß mit 10 ml 5%iger KCl-Lösung und titriert ohne nochmals zu filtrieren mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot als Indicator (Verbrauch für 1 g Einwaage D Milliliter 0,1 n NaOH-Lösung.) Man findet: Prozent $Na_2S_2O_4 = [A—B] \cdot 4{,}9747$; Prozent $Na_2S_2O_5 = [B—(A—B)/3{,}5—C—D/2] \cdot 9{,}5054$; Prozent $Na_2S_2O_3 = [D—(A—B)/3{,}5] \cdot 7{,}9056$; Prozent $SO_2 = [2\,C + D/2—B] \cdot 3{,}2030$. Wenn $B > (2\,C + D/2)$, so ist nicht SO_2 sondern Na_2SO_3 vorhanden. Dann lauten die Berechnungsgleichungen: Prozent $Na_2SO_3 = [B—2\,C—D/2] \cdot 6{,}3027$ und Prozent $Na_2S_2O_5 = [C—(A—B)3{,}5] \cdot 9{,}5054$. J. PLANK

Chrom. S. KERTES und M. LEDERER[2] haben die *Bildung von Chrom(III)-sulfatkomplexen* papierelektrophoretisch untersucht und zur Beurteilung der Sulfatbindung radioaktiven Schwefel (als $H_2{}^{35}SO_4$) als Indicator verwendet. Es wird nach dem früher beschriebenen Verfahren[3] auf 3×36 cm großen Streifen (Papeterie d'Arches Nr. 302) 40 min mit 150 V zwischen Glasplatten elektrolysiert. Das Papier wird mit 5%iger Natriumsulfatlösung (0,1 n an Schwefelsäure) getränkt. Aufgetragen wird 15%ige Chromalaunlösung entlang einer Startlinie. Die Pherogramme werden visuell und bezüglich der radioaktiven Strahlung ausgewertet. Bei Raumtemperatur bleiben die kationischen Zonen (blau oder purpur) sulfatfrei. Erst nach 24 Std werden grüne Zonen (anionisch) erkennbar, die radioaktiv sind. Doch ist

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 61—67 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 40—43 (1957). Institut du Radium, Paris.

[3] LEFORT, M., u. M. LEDERER: C. R. Acad. Sci. **242**, 2458 (1956).

selbst nach 4 Wochen nur 15% des Sulfats vom Chromkomplex gebunden. Wird die Probe 1 Std gekocht, dann aufgetragen und analysiert, so werden neben einer blauen kationischen, sulfatfreien Zone zwei grüne anionische Zonen feststellbar, die 43% Sulfat gebunden enthalten. Der Sulfatgehalt steigert sich auf 58% bei 8stündigem Kochen. K. Cruse

Die Trennung des Chroms von Eisen(III) läßt sich nach C. Gualandi[1] *durch Anionenaustausch der Citratkomplexe* ausführen. Hierbei passiert das Chrom(III) den Anionenaustauscher quantitativ, während das Eisen(III) vollständig gebunden und dann durch Salzsäure eluiert wird. — *Vorschrift.* Der Anionenaustauscher Amberlite IRA 410 wird in einer Schicht von 1,4 cm Durchmesser und 27 cm Höhe (etwa 45 ml Austauscher) durch Behandlung mit 1 m Citronensäurelösung bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 8—9 ml/min in die Citratform verwandelt. Die durch Salzsäure auf einen p_H-Wert von 1—2 gebrachte Probelösung läßt man durch die Säule laufen und wäscht je nach der Menge an Chrom mit 200—350 ml Wasser nach. Das Eisen, das in der obersten Austauscherschicht gebunden wird, wird durch 100—250 ml 1 m Salzsäure, die man aus Ersparnis an Zeit und Menge am besten im Gegenstrom[2] laufen läßt, eluiert. In der das Chrom enthaltenden, durchgelaufenen Lösung muß das Citrat nach dem Eindampfen durch Glühen zerstört werden, ehe man mit dem Eindampfrückstand eine Oxydationsschmelze ausführt. Das gebildete Chromat wird nach der Zerstörung des anwesenden Nitrits durch Natriumperoxyd maßanalytisch bestimmt. Das Eisen wird durch zweimalige Fällung mit Natronlauge abgeschieden und nach der Auflösung in Salzsäure jodometrisch bestimmt. Die Bestimmung von 13—121 mg Fe in Gegenwart von 5—51 mg Cr bzw. von 10 102 mg Cr bei Anwesenheit von 6—54 mg Fe hat gute Werte ergeben, deren Fehler 0,3% nicht übersteigen. R. Klement

Über die Trennung von Co-, Cr- und Ni-Amminkomplexen mittels kontinuierlicher Elektrochromatographie berichten C. Bighi und G. Trabanelli[3]. Sie benutzen die von ihnen früher angegebene Methode[4]. Es werden als Substanzen, deren Darstellung angegeben ist, verwendet: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ferner $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ und $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$. Wegen der Instabilität der analogen Ni-Komplexe wird außerdem allein das $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ untersucht. — Die beiden zuletzt angeführten Co-Komplexe lassen sich bei 200 V mit 30 mA auf Whatman-Papier 3/MM mit 0,25%iger Ammoniumchloridlösung während 12 Std vorzüglich trennen. Nach Sensibilisierung mit ammoniakalischer Oxinlösung kann der einwertige Komplex im Woodschen Licht erkannt werden. Der ungeladene Komplex erfährt keine Ablenkung im elektrischen Feld. Werden alle vier Co-Komplexe im Gemisch auf Schl. & Sch.-Papier 2043b in 1%iger Ammoniumchloridlösung 8 Std mit 45 mA (100 V) der Trennung unterworfen, so wird eine Auffächerung erzielt, aus der zwar qualitativ jedes Komplexion identifiziert werden kann, die aber zur quantitativen Bestimmung des drei- und zweiwertigen Komplexions nicht ausreicht.

Werden Cr-Komplexe auf Whatman-Papier 3/MM in 1%iger Ammoniumchloridlösung 8 Std mit 100 V (entspr. 45 mA) bzw. besser 12 Std bei 200 V (entspr. 30 mA) elektrochromatographiert, so findet eine Umwandlung des einwertigen Komplexes in den zweiwertigen statt. Der Triaminkomplex erfährt auch hier als ungeladen keine Beeinflussung durch das elektrische Feld. Das zwei- und dreiwertige Komplexion werden getrennt. — Der Nickelkomplex, 12 Std bei 100 V

[1] Ann. Chimica **47**, 693—697 (1957). Univ. Bologna (Italien).

[2] Vgl. R. Klement: diese Z. **136**, 17 (1952).

[3] Ann. Chimica **47**, 743—750 (1957). Univ. Ferrara (Italien).

[4] Cavallero, L., C. Bighi u. G. Trabanelli: Ann. Chimica **47**, 189 (1957).

(20 mA) in 25%igem Ammoniak auf Whatman-Papier 3/MM elektrochromatographiert, zeigt deutliche Wanderung in Richtung zur Kathode. K. Cruse

Uran. *Die maßanalytische Bestimmung von Uran* reduzieren J. S. Wahlberg, D. L. Skinner und L. F. Rader jr.[1] U^{VI} zu U^{IV} mit Titan(III)-sulfat bei Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen, welche durch Bildung von rotem metallischem Kupfer das Ende der Reduktion anzeigen, oxydieren das Kupfer wieder mit Quecksilberperchlorat, versetzen mit Eisen(III)-sulfat im Überschuß und titrieren anschließend das Uran(IV) mit Cer(IV)-sulfat gegen Ferroin als Indicator. Störende Elemente werden mit Kupferron ausgefällt und abfiltriert; für Serienanalysen wird dafür eine automatische Filtrationsanlage entwickelt. Selen, welches stört, wenn mehr als 5 mg vorliegen, kann als Bromid verflüchtigt werden. Die meist vorhandenen Fluorionen werden durch Borsäure gebunden. — *Ausführung.* Die Einwaage (4 g bei 0,05—0,3% U, 2 g bei 0,3—3% U, 1 g bei 3—6% U, 0,5 g bei 6—10% U und 0,1 g bei > 10% U) erhitzt man mit 20 ml Schwefelsäure (1:1), 10 ml konz. Salpetersäure und 2—3 ml Perchlorsäure zum Sieden, gibt 3—4 ml 48%ige Flußsäure hinzu und erhitzt etwa $^1/_2$ Std weiter. Dann dampft man ein, bis weiße Nebel entweichen, gibt ggf. noch Salpetersäure und Perchlorsäure hinzu, um die gesamte organische Substanz zu zerstören, und raucht wieder ab. Nach dem Abkühlen fügt man 80 ml Wasser und 50—100 mg Borsäure hinzu, bringt zum Sieden, oxydiert mit einer 2%igen $KMnO_4$-Lösung bis eben eine Rosafärbung bestehen bleibt und kühlt auf etwa 4° C ab. Dann gießt man die Lösung in einen 500 ml-Scheidetrichter, spült mit eiskaltem Wasser nach, gibt 4 g festes Kupferron hinzu und schüttelt. Ist die überstehende Schicht noch braun, so muß noch mehr Kupferron zugegeben werden. Man filtriert, prüft im Filtrat mit einigen Tropfen einer 6%igen Kupferronlösung auf Vollständigkeit der Fällung und wäscht mit kalter 2%iger Schwefelsäure, die mit Kupferron gesättigt ist. Das Filtrat versetzt man mit 15 ml konz. Salpetersäure und 2—3 ml Perchlorsäure und dampft ein, bis weiße Nebel auftreten. Ist die Lösung gelb oder braun, dampft man zur Trockne ein, kühlt ab und gibt 15 ml Schwefelsäure (1:1) zu. Man verdünnt mit 60 ml Wasser und erhitzt zum Sieden. Nach dem Abkühlen filtriert man ggf. ($CaSO_4$, MnO_2), verdünnt auf 175 ml, versetzt mit 1 ml 4%iger Kupfersulfatlösung, die im Liter 5 ml einer 0,3 m $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung enthält, anschließend unter Rühren mit Titan(III)-sulfatlösung (siehe unten), bis ein roter Niederschlag von metallischem Kupfer auftritt, und nach 15 min rasch mit 2 ml 1 m $Hg(ClO_4)_2$-Lösung in 2%iger Perchlorsäure. Wenn das metallische Kupfer oxydiert ist, gibt man 2 ml 0,3 m Eisen(III)-sulfatlösung in 5%iger Schwefelsäure und 2 ml 0,001 m Ferroinlösung hinzu und titriert mit 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung. Mit den Reagentien muß ein Blindwert ermittelt werden. — Zur Darstellung der *Titan(III)-sulfatlösung* erhitzt man 20 g TiO_2 + 45 g $(NH_4)_2SO_4$ mit 125 ml konz. Schwefelsäure, bis das meiste gelöst ist, verdünnt nach dem Abkühlen auf etwa 500 ml und filtriert in einen Kolben, der Zinkamalgam enthält, dargestellt aus 8 g Zn + 6 ml Hg + 5 ml 5%iger Schwefelsäure. G. Denk

Nach H. T. Tucker[2] eignet sich *für die colorimetrische Bestimmung von Uran* die gelbe Lösung, die mit Ammoniumrhodanid entsteht. Mo, V, Ti, Cr, Os und Ru dürfen nicht anwesend sein; Fe^{III} wird mit Ascorbinsäure reduziert. Der günstigste p_H-Bereich liegt zwischen 0,5 und 2,5. — *Ausführung.* Zur Lösung mit etwa 1 mg Uran gibt man unter Umschütteln 5 ml (ausreichend für über 5 mg Fe^{III}) L-Ascorbinsäurelösung (20 g/l) und 7 ml NH_4SCN-Lösung (500 g/l), verdünnt im Meßkolben

[1] Analyt. Chemistry **29**, 954—957 (1957). Geol. Survey, Denver, Colo. (USA).

[2] Analyst **82**, 529—530 (1957). Gold Mining Co. Ltd., Stilfontein, Transvaal (Südafrik. Union).

auf 25 ml und mißt die Extinktion innerhalb 1 Std bei 365 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen eine Vergleichslösung der Reagentien. Mit Lösungen bekannten Urangehalts wird eine Eichkurve aufgestellt. G. Denk

Eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Uran und Niob nebeneinander teilen Ch. V. Banks, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin und J. A. Thompson[1] mit. Die Extinktionsmessung für U^{VI} erfolgt in 50 vol.-%iger Schwefelsäure bei 420 mμ gegen eine Vergleichslösung mit 6,416 g U/l, deren Absorption gleich Null gesetzt wird. Die Uranbestimmung wird durch Niob nicht gestört. Niob wird mit H_2O_2 in Peroxyniobsäure übergeführt und deren Absorption in konz. Schwefelsäure bei 360 mμ ebenfalls gegen eine Vergleichslösung mit etwa 0,165 g Nb/l gemessen. U hat bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsminimum. Es wird eine Korrektion für den Urangehalt angebracht. — Das Verfahren wird für binäre Legierungen mit 90% U und 10% Nb verwendet; die Fehler betragen etwa 0,3%. Die Werte werden Eichkurven entnommen. — *Ausführung. Uran.* 1,90 ± 0,05 g der Legierung löst man mit Salpeter- und Flußsäure, erhitzt dann mit 25 ml konz. Schwefelsäure bis kräftig weiße Nebel entweichen, kühlt ab, spült die Gefäßwände mit einer gemessenen Menge Schwefelsäure ab und raucht noch einmal 15 min ab. Nach dem Abkühlen verdünnt man in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke, so daß die Konzentration an H_2SO_4 50 ± 1% beträgt. Die Extinktion mißt man in einer 2 cm-Zelle mit einer Spaltbreite von 0,08 mm. Das Spektrophotometer (Beckman DU) stellt man so ein, daß die Absorption der Vergleichslösung (siehe unten) gleich Null ist. — *Niob.* 25 ml der Legierungslösung dampft man bis zum starken Rauchen ein, spült die Lösung nach dem Erkalten mit konz. Schwefelsäure in einen 100 ml-Meßkolben, gibt 0,5 ml Perhydrol hinzu und füllt mit konz. Schwefelsäure zur Marke auf. Die Lichtabsorption mißt man mit einer 1 cm-Zelle und einer Spaltbreite von 0,20 mm bei 360 mμ; die Absorption der Vergleichslösung wird ebenfalls auf Null eingestellt. Von der gemessenen Absorption wird der auf Uran entfallende Teil abgezogen. Der Nb-Gehalt wird dann einer Eichkurve entnommen. — Zur Darstellung der *Uranvergleichsprobe* löst man 12,83 g U mit heißer Salz- und Salpetersäure, dampft zweimal mit konz. Schwefelsäure ein und füllt im 2 l-Meßkolben unter Zugabe von soviel Schwefelsäure, daß die Konzentration daran 50 ± 1% beträgt, zur Marke auf. — Die *Niobvergleichsprobe* erhält man aus 1,32 g Nb, welches in heißer Salpeter- und Flußsäure gelöst und dann zweimal mit Schwefelsäure abgeraucht wird. Der Rückstand wird im 2 l-Meßkolben verdünnt, so daß die Konzentration an H_2SO_4 ebenfalls 50 ± 1% beträgt. Zum jedesmaligen Gebrauch erhitzt man 25 ml dieser Lösung bis weiße Nebel entweichen und füllt dann nach Zugabe von 0,5 ml Perhydrol im 100 ml-Meßkolben mit konz. Schwefelsäure zur Marke auf. G. Denk

Fluor. E. Debal, R. Lévy und H. Moureu[2] beschreiben *ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Fluor durch indirekte Alkalimetrie.* Zur Lösung wird eine Aufschlämmung von Kieselsäure gegeben, die sich zu Hexafluorosilicat umsetzt, vorausgesetzt, daß die Lösung sauer ist und ein Überschuß von Kalium zugegeben wird. Da nach der Gleichung $SiO_2 + 6\ F^- + 4\ H^+ = SiF_6^{2-} + 2\ H_2O$ auf 6 F^--Ionen 4 H^+-Ionen verschwinden, kann durch Rücktitration mit Natronlauge der Gehalt an Fluorid bestimmt werden. Die Reaktion führt jedoch, und zwar in Abhängigkeit vom Volumen und Fluorgehalt, nur zu einem Gleichgewicht, so daß ein empirischer Faktor ermittelt werden muß. (Diagramm im Original.) — *Ausführung.* Etwa 22 ml der Lösung mit 0,35—2,5 mg F versetzt man mit 3 ml der täglich frisch zu bereitenden Kieselsäurelösung (siehe unten), 16 ml Äthanol, 0,2 ml Indicatorlösung (1 Teil

[1] Analyt. Chemistry **29**, 995—998 (1957). State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 396—404. Lab. Municipal Paris (Frankreich).

0,1%ige alkoholische Methylrotlösung + 2 Teile 0,05%ige alkoholische Bromkresolpurpurlösung) und so viel 0,01 n Natronlauge oder Kaliumbijodatlösung, daß der Indicator nach Violettgrau umschlägt. Dann rührt man 10 min, läßt weitere 10 min stehen und neutralisiert mit 0,01 n Natronlauge unter magnetischem Rühren bis zum Umschlag nach Graugrün. Anschließend fügt man 10 ml 0,01 n Kaliumbijodatlösung und 3 g umkristallisiertes Kaliumchlorid, dessen Alkaliverbrauch bestimmt wurde, hinzu, rührt 2 Std bei 0—3° C, titriert dann die verbliebene Säure mit 0,01 n carbonatfreier Natronlauge unter Eiskühlung und kräftigem Rühren bis zum Umschlag nach Violett, rührt einige Sekunden weiter und titriert dann zu Ende, bis die Lösung graugrün ist. Die Temperatur soll noch 2—3° C betragen. Das Endvolumen wird gemessen. Die Berechnung des Fluorgehaltes erfolgt mit Hilfe eines aus einem Diagramm zu entnehmenden Korrekturfaktors. — Zur Darstellung der Kieselsäurelösung gibt man 8 mg geschmolzenes Natriumsilicat und 0,2 ml der Indicatormischung zu 3 ml H_2O, erhitzt einige Minuten und titriert mit 0,1 n Salzsäure bis die Rotfärbung beim kurzen Aufkochen bestehen bleibt. Dann filtriert man, neutralisiert, verdünnt auf 3 ml, rührt einige Sekunden und gibt einen Überschuß von etwa 0,10 ml 0,01 n Kaliumbijodatlösung hinzu. G. Denk

Zur Bestimmung geringer Fluoridmengen (2,5 bis 20 mg/l) empfiehlt S. Megregian[1] die Arbeitsweise von B. B. Baker und J. D. Morrison[2], wobei aber die von diesen Verfassern benutzte Aluminiumelektrode durch eine Zirkoniumelektrode ersetzt wird. Diese hat sich neben Al, Be, Fe, Ge, Nb, Pb, Ta und Ti als Elektrodenmaterial in 0,1 m Überchlorsäure als allein geeignet erwiesen. Wird eine Zirkoniumelektrode (3 mm starker Stift, 12 mm lang) zusammen mit einer über ein Galvanometer verbundenen Platinelektrode in die fluoridhaltige Lösung getaucht, so setzt innere Elektrolyse ein und nach 5—30 min stellt sich ein dem Fluoridgehalt proportionaler konstanter Strom ein, der gemessen wird. Die Lösung kann auch Salzsäure enthalten, dann erfolgt nur die Einstellung eines konstanten Stromes langsamer. Elektrodenabstand und Elektrodenoberfläche, aber auch die Temperatur und die Rührgeschwindigkeit (Magnetrührer) müssen konstant sein. Bei kleinen Fluoridgehalten muß die Zirkoniumelektrode stets durch innere Elektrolyse in höher konzentrierten Lösungen aktiviert sein. — An der gleichen Elektrode kann auch *Zirkonium mit Natriumfluoridlösung* potentiometriert werden (gegen die Kalomelelektrode), wenn z. B. 11—290 mg Zr in 100 ml 0,8 n Salpetersäure mit 0,5 n NaF-Lösung titriert werden. Sobald etwas Fluorid im Überschuß vorliegt, erfolgt ein steiler Anstieg des Elektrodenpotentials von 400—500 mV. Es muß daher mit Vergleichsproben gearbeitet werden. Die umgekehrte Titration gelingt nicht. K. Cruse

Voltametrie und amperometrische Titration von zwei-, drei- und siebenwertigem Mangan an der rotierenden Platinelektrode. Gestützt auf eine eingehende Untersuchung der Stromspannungskurven bei systematisch veränderten p_H-Werten geben I. M. Kolthoff und E. Jacobsen[3] optimale Arbeitsvorschriften zur amperometrischen Titration von Mangan(II) mit Permanganat und von Mangan(III)-pyrophosphat mit Eisen(II) an. — A. *Mangan(II)-Lösungen* werden nach der Vorschrift von J. I. Watters und I. M. Kolthoff[4] in 0,25 m Pyrophosphatlösung bei p_H 2,0 mit Bleidioxyd oxydiert. Die Lösung wird 10 min mit Stickstoff durchlüftet und unter fortdauerndem Stickstoffstrom mit 0,01 m Eisen(II)-lösung (in 0,1 n

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1063—1065 (1957). Public Health Service, Washington.
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1306 (1955); vgl. diese Z. **150**, 368 (1956).
[3] Microchem. J. **1**, 3—16 (1957). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).
[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 8 (1943); **16**, 187 (1944); vgl. diese Z. **128**, 340 (1948).

Schwefelsäure) aus der Mikrobürette titriert. Die Platinelektrode liegt dabei auf —0,2 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, so daß der Diffusionsstrom der Reduktion des Mn^{III}-Komplexes verfolgt wird. Als Fehler werden + 0.2 bis —0,3% für 0,3—3,6 mg Mn in 50 ml erhalten. Fe, Cu, Cd, Zn, Co und Ni stören selbst in hundertfacher Menge nicht. Der Einfluß von Cr, Ce und V wird vor der Oxydation mit Bleidioxyd mit Eisenüberschuß und Pyridin[2] eliminiert. — B. Es kann auch bei + 1,10 V amperometriert werden, wenn in 0,1 m Pyrophosphatlösung bei p_H 2 mit Bleidioxyd oxydiert und das Filtrat auf p_H 0,5 eingestellt wird. Dann dient der anodische Diffusionsstrom von Eisen(II) als Indicator. Der Fehler nach dieser Methode liegt für die gleichen Mengen bei 0,25%. — C. Da der Mn^{III}-Komplex bei p_H-Werten über 4 keine Reduktionsstufe zeigt und da Permanganat in 0,1 m Pyrophosphatlösung zwischen + 0,2 und — 0,6 V eine Diffusionsstromstufe besitzt, kann Mn^{II} auch bei 0 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode direkt mit Permanganat amperometriert werden. Bei Titration von 1,5 mg in 50 ml und bei p_H 6 kann die Pyrophosphatkonzentration sogar zwischen 0,01 und 0,25 m liegen, ohne daß der Fehler 0,2% übersteigt. Bei hohen Konzentrationen der Pyrophosphatlösung (0,25 m) stört ein 150facher Eisenüberschuß nicht. Wird mit Blindprobe verglichen und wird frische Permanganatlösung verwendet, dann werden noch 0,01 mg Mn in 50 ml auf 0,5% genau erfaßt. — Diese amperometrische Titration läßt sich mit der gleichen Genauigkeit auch zur Bestimmung von Permanganat mit Mn^{II} verwenden. — Die Versuchsergebnisse werden eingehend auf die Fehlermöglichkeiten diskutiert und stehen mit den Ergebnissen von G. Goffart, G. Michel und T. Pitance[1] an der Silberelektrode in bester Übereinstimmung. K. Cruse

Eisen. Nach Untersuchungen von P. Černý[2] kann *Eisen(II)* auf Grund der mit *Violursäure* (5-Isonitrosobarbitursäure) in schwach alkalischer Lösung entstehenden Blaufärbung empfindlich nachgewiesen und auch photometrisch bestimmt werden. Der blaue Komplex, der auf 1 Atom Fe 2 Mole Violursäure enthält, besitzt bei etwa 619 mμ sein Absorptionsmaximum. *Nachweis des Eisens.* Man befeuchtet Filtrierpapier (Schl. & Sch. Nr. 589[3]) mit 1 Tr. 2 n Ammoniaklösung, gibt 1 Tr Reagens (1%ige Lösung von Violursäure mit dem gleichen Volumen 1 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt) zu und bringt in die Mitte des hellroten Flecks 1 Tropfen der schwachsauren Eisenlösung. Beim Zufügen von verdünnter NH_4OH-Lösung tritt intensive Blaufärbung auf. Die Empfindlichkeit entspricht $p_D = 6{,}0$. Die Ionen Bi^{3+}, Mn^{2+}, Se^{IV}, VO_3^-, $PtCl_6^{2-}$ geben gelbgrüne Niederschläge. Die durch Ag^+, Hg^+, Hg^{2+}, Cu^{2+} bedingten Störungen lassen sich durch Zugabe einiger Tropfen gesätt. Natriumthiosulfat- und 2 n KJ-Lösung beseitigen. Cr^{III} stört durch seine Farbe. Neben 2,5 mg Ni oder Co/1 ml ist der Fe-Nachweis noch möglich. — *Photometrische Bestimmung.* Man versetzt 10 ml der zu analysierenden sauren Lösung im 50 ml-Meßkolben mit 1 ml 1 m $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung, gibt nach 5 min 2 ml 1%ige Violursäurelösung zu und stumpft die Aciditat durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Alkalilauge bis zum ersten Auftreten bleibender Blaufärbung ab. Nach Zugabe von 2 ml 10%iger Ammoniumchlorid- und 20 ml 5%iger Natriumtetraboratlösung füllt man zur Marke auf und photometriert innerhalb 30 min bei 665 mμ. Die Eichkurve ist im Bereich 0,06—2,47 μg Fe/ml eine Gerade. Die Ionen Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Hg^+, Hg^{2+}, CN^- stören sehr, Al^{3+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, WO_4^{2-}, SiO_3^{2-} können in Konzentrationen 4—8 μg/ml, Sb^{3+}, $PtCl_6^{2-}$, Sn^{2+}, F^-, PO_4^{3-} und einige andere in Konzentrationen von 10—20 μg/ml, Ni^{2+}, Pb^{2+}, AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, Erdalkaliionen usw. in größeren Konzentrationen zugegen sein, ohne zu stören. A. Kurtenacker

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 393 (1947); vgl. diese **Z. 130**, 270 (1949/50).
[2] Chem. Listy **51**, 735—738 (1957) [Tschechisch]. Univ. Bratislava (ČSR).

D. G. HILL-COTTINGHAM[1] hat in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2] *eine spektrophotometrische Untersuchung über die Eisenchelate der NN'-Dihydroxyäthyl-äthylendiamindiessigsäure (Fe-HÄÄDDE), Cyclohexan-1,2-diaminotetraessigsäure (Fe-CDTE) und Äthylendiamin-NN'- bis (o-hydroxyphenylessigsäure) (Fe-ÄDHPE)*[1] angestellt. Das Fe-HÄÄDDE hat bei p_H 2,8 ± 0,1 ein Absorptionsmaximum bei 250 mμ, das sich für quantitative Bestimmungen eignet. In anderen p_H-Bereichen ist das Maximum nicht vorhanden. Fe-CDTE hat im p_H-Bereich von 2—9 ein Maximum bei 258 mμ. Fe-ÄDHPE hat zwar bei 280 mμ unter diesen Bedingungen ein Maximum, diese Wellenlänge ist aber für quantitative Messungen wenig geeignet, weil das Reagens hier ebenfalls stark absorbiert. Im sichtbaren Teil des Spektrums zeigt diese Verbindung zwischen p_H 4 und 10 ein Maximum bei 485 mμ, bei dem der Reagensüberschuß nicht stört. Die geprüften Eisenchelate sind lichtempfindlich, sie werden während der Versuche vor direktem Sonnenlicht geschützt. Die Einmeßkurven der einzelnen Fe-Chelate werden mit Testlösungen in den passenden p_H-Bereichen unter den früher[2] angegebenen Bedingungen aufgestellt. Die Lösungen jedes Chelats erfüllen von 0 bis 5 μg Fe/ml das Lambert-Beersche Gesetz. Für die Einmeßkurven werden Eichfaktoren berechnet. Über die nach diesen Verfahren durchgeführten *Eisenbestimmungen in wäßrigen Bodenauszügen* sind Einzelheiten an anderer Stelle veröffentlicht[3]. H. POHL

J. BALEJ und I. ROUŠAR[4] gründen eine *Methode der potentiometrischen Bestimmung von Cyanoferrat(III)* auf die Umsetzung mit Chrom(III) in stark alkalischer Lösung entsprechend der Gleichung $3\,Fe(CN)_6^{3-} + Cr^{3+} + 8\,OH^- = 3\,Fe(CN)_6^{4-} + CrO_4^{2-} + 4\,H_2O$. Die Reaktion verläuft bei etwa 50° C mit brauchbarer Geschwindigkeit, vorausgesetzt, daß die Lösung genügend stark alkalisch ist. In schwach alkalischer Lösung ergeben sich zu hohe Titrationswerte, da ein Cr^{III}-Überschuß zur vollständigen Umsetzung benötigt wird. Steigende KOH-Konzentration beschleunigt den Reaktionsverlauf, begünstigt aber auch den $[Fe(CN_6)]^{3-}$-Zerfall nach der Gleichung: $2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\,OH^- = 2[Fe(CN_6)]^{4-} + {}^1/_2\,O_2 + H_2O$, wodurch schließlich zu niedrige Titrationswerte erhalten werden. Nach den durchgeführten Versuchen arbeitet man am besten in 3 n bis 4 n KOH-Lösung. Um den bei dieser Alkalität durch Selbstzerfall des Cyanoferrat(III) verursachten Fehler auszuschalten, erfolgt die Titerstellung der Maßflüssigkeit mit reinem $K_3[Fe(CN)_6]$ genau unter den Bedingungen der folgenden *Arbeitsvorschrift* für die Analyse: Man versetzt 25 ml 0,05—0,1 n $[Fe(CN)_4]^{3-}$-Lösung mit 50 ml 5 n Kalilauge, erhitzt auf dem Wasserbade (nicht über freier Flamme) auf max. 50° C und titriert potentiometrisch mit 0,1 n $KCr(SO_4)_2$-Lösung. Das Potential (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) ändert sich in der Nähe des Äquivalenzpunktes um etwa 120 mV auf 0,1ml Maßlösung. O. POLLAK v. EMHOFEN

Eine photometrische Bestimmungsmethode für Nickel mit Rubeanwasserstoff beschreiben L. FARÁDY und A. JÁNOSI[5]. Nickelionen bilden mit Rubeanwasserstoff einen blauen Komplex, dessen Farbstärke bei p_H 8,2 am größten ist. Die Lösung folgt im Bereich 1 bis 8 mg Nickel/Liter dem Lambert-Beerschen Gesetz. Kupfer, Kobalt und Eisen stören, sie müssen vorher entfernt werden. Das Verfahren kann

[1] Analyst **82**, 524—525 (1957) Res. Stat., Long Ashton, Bristol (England).

[2] HILL-COTTINGHAM, D. G.: Analyst **80**, 906 (1955); vgl. diese Z. **153**, 222 (1956).

[3] HILL-COTTINGHAM, D. G.: Soil Sci. **84**, (1957), im Druck.

[4] Chem. Listy **51**, 965—967 (1957) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochschule Prag (ČSR).

[5] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 19—23 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Veszprém, Techn. Univ. (Ungarn).

zur Bestimmung von Nickel in Aluminiumlegierungen und Stahl nach Abtrennen der störenden Kationen verwendet werden; die Genauigkeit beträgt etwa 6%. — *Ausführung.* Man versetzt die nickelhaltige Lösung in einem 50 ml-Meßkolben mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 1 ml 1%iger Gelatinelösung, dann mit 1 n Ammoniak bis zum Erscheinen der Rosafärbung, säuert mit 0,2 n Salzsäure eben an, fügt 1 ml 5%ige Natriumacetatlösung und 1 ml 0,2%ige alkohol. Rubeanwasserstofflösung zu und füllt mit Wasser auf. Die Extinktion wird nach 30 min bei 570 mμ gemessen. Weitere Versuche zeigen, daß Nickelionen mit Rubeanwasserstoff in Gegenwart von Pyridin einen in Lösung weinroten Komplex bilden, der im p_H-Bereich 8,6—9,6 zum Messen geeignet ist. Die neutrale Nickellösung wird mit 1 ml 1 n Ammoniak, 1 ml 5%iger Natriumacetatlösung, 1 ml 1%iger Gelatinelösung, 3 ml Pyridin und 1 ml 0,2%iger Rubeanwasserstofflösung versetzt und mit Wasser auf 50 ml ergänzt. Nach 30 min wird die Extinktion bei 530 mμ gemessen.

J. Plank

Die röntgenfluorescenzspektrometrische Bestimmung von Palladium, Platin, Rhodium und Iridium beschreiben W. M. MacNevin und E. A. Hakkila[1]. Zur *Ausführung* tropft man 1 ml der zu analysierenden Lösung auf die Mitte eines rechteckigen (~ 2,5×3,8 cm) Filterpapiers (Eaton-Dikeman Nr. 652). Das Filterpapier liegt dabei auf der Konkavseite eines Uhrglases, so daß es nur mit den Ecken das Glas berührt. Nach dem Trocknen wird es in den Probenhalter eines Röntgenspektrometers der North American Philips Co. eingespannt, wobei der Kunststoffprobentisch durch eine Aluminiumplatte ersetzt ist. Die Machlett-OEG-50-Röntgenröhre mit Wolframantikathode wird mit 50 kV und 30 mA betrieben. Das Spektrometer ist mit einem Lithiumfluoridkristall und einem argongefüllten Zählrohr als Empfänger ausgerüstet. Gemessen werden die Intensitäten der Linien: Platin $L\beta_1$, Palladium $K\alpha$, Rhodium Kα und Iridium $L\alpha_1$ sowie die Untergrundstrahlung in der Nachbarschaft. Für jede Probe und jede Seite des Papiers wird dreimal die Zeit, in der 3200 Zählrohrimpulse ausgelöst werden, gemessen, so daß für jedes Element 19200 Impulse gezählt werden. Bei der Aufstellung der Eichkurven wird berücksichtigt, daß die Nähe der Palladium-Kα-Linie die Rhodiummessung und die Nähe der Platin-$L\alpha_2$-Linie die Iridiumanalyse beeinflußt. Es werden die Störmöglichkeiten durch Silber und Gold diskutiert. Als Nachweisgrenzen werden angegeben: für Platin 0,10 mg/ml, für Palladium 0,20 mg/ml, für Rhodium 0,14 mg/ml und für Iridium 0,02 mg/ml. Die relative Streuung der Konzentrationsbestimmung liegt zwischen 7 und 13%.

F. Rosendahl

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über scheinbare Anomalien bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von Chinolacetaten berichten G. Kainz, O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely[2]. Die Verff. fanden, daß diese Verbindungen bei der Zerewitinoff-Bestimmung zum Teil Resultate ergeben, die sich bezüglich des aktiven Wasserstoffs und des Verbrauchs an Grignard-Reagens wesentlich von denen unterscheiden, die nach der Konstitutionsformel zu erwarten wären. Zum Beispiel gibt 2-Methyl-o-chinolacetat und das 4-Isomere einen aktiven Wasserstoff, obwohl primär keiner vorhanden ist. Auch beim Reagensverbrauch, der nach einem Vorschlag von A. Soltys[3]

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1019—1022 (1957). Univ. Columbus, Ohio (USA).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 241—253. II. Chem. Institut d. Univ. Wien.
[3] Mikrochem. **20**, 107 (1936).

gern zur Ermittlung der CO-Gruppen verwendet wird, werden Anomalien beobachtet. Diese scheinbaren Anomalien finden jedoch ihre Aufklärung in den Reaktionsschemata, die auf präparativem Wege von F. Wessely u. Mitarb.[1] für die Reaktion von Chinolacetaten mit metallorganischen Reagentien aufgestellt worden sind. Sie sind dadurch bedingt, daß sich die primären Reaktionsprodukte noch weiter zu Verbindungen umlagern, die gegenüber Grignard-Reagens ebenfalls aktiv sind und daher Methan entwickeln bzw. Reagens verbrauchen. In solchen Fällen führt die Zerewitinoff-Bestimmung zu Fehlschlüssen bei der Konstitutionsermittlung. — Vergleichsweise wurden neben dem üblichen Methylmagnesiumjodid auch andere metallorganische Verbindungen zur quantitativen Bestimmung herangezogen, so Methyl- und Äthylmagnesiumbromid, Äthylmagnesiumjodid, Methyllithium sowie Lithiumaluminiumhydrid. Äthyl-Grignard-Verbindungen erwiesen sich als unzureichend, denn schon bei Konzentrationen unter 0,3 m lagen die Ergebnisse zu tief, möglicherweise durch sterische Hinderung. Hingegen war Methyllithium (in Isoamylalkohol) den Grignard-Verbindungen wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit überlegen, Lithiumaluminiumhydrid ergab überraschenderweise nicht immer dieselben Resultate wie die Grignardverbindungen. Dies ist dadurch bedingt, daß bei ersterem an Stelle einer Alkylgruppe Wassserstoff in das Molekül eintritt, der gegebenenfalls in der Folge bei Sekundärreaktionen acid werden kann.

G. Kainz

Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage berichtet W. Schöniger[2] ausführlich. 3—5 mg der Substanz werden in einem geschlossenen, auf mindestens 10^{-2} mm Hg evakuierten System so verbrannt, daß nur CO_2, H_2O und N_2 entstehen. Kohlendioxyd und Wasser werden fraktioniert ausgefroren. Dann bestimmt man den Druck des Stickstoffs. Nach Abpumpen des Stickstoffes wird der Kohlendioxyddruck und zuletzt der Wasserdampfdruck ermittelt. Aus den abgelesenen Drucken werden nach einer empirischen Eichung der Apparatur die C-, H- und N-Werte bestimmt bzw. das Atomzahlverhältnis von C, H und N festgestellt.

Eva Neuhaus

Stickstoff. *Ein Verfahren zur Bestimmung von Stickstoff nach Dumas für Mengen von 1—10 mg* beschreibt G. M. Gustin[3]. Das Augenmerk wird dabei vor allem darauf gelegt, ein sehr reines Kohlendioxyd als Trägergas zu haben. Das beim Überleiten über das metallische Kupfer entstandene Kohlenoxyd wird bei 130° C mit Hopcalit entfernt, der Sauerstoff wird bei 500—550° C durch das Kupfer zurückgehalten. So weit möglich, werden nur Glas- und Schliffverbindungen verwendet, die ebenso wie die Hähne mit einem besonders reinen Siliconfett gedichtet werden. Zur Reinigung des Kohlendioxyds aus Stahlflaschen stellt man den CO_2-Zylinder über Nacht in Trockeneis und läßt dann einen Teil abblasen. Nicht ausgeschaltet werden konnte die vom Kupferoxyd stets absorbierte Luftmenge, die etwa 0,004 ml beträgt. Vor Beginn der Verbrennung werden mit der Apparatur zwei Blindwerte ermittelt, einer ohne CuO, der Null sein soll und einer nach der Füllung mit CuO, der bei der Analyse in Abzug gebracht werden muß. Die Substanz wird im Platinschiffchen auf 850° C erhitzt. Der entweichende Stickstoff wird in einem Pregl-Nitrometer (1,3 ml) aufgefangen, welches so gebaut ist, daß die Kalilauge nicht in die kalibrierte Capillare kommt. Eine Bestimmung kann in 12 min ausgeführt werden, die Fehler betragen etwa 0,2% (Skizze der Apparatur im Original).

G. Denk

---

[1] O. Polansky, E. Schinzel u. F. Wessely: Mh. Chem. **87**, 24 (1956).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 545—551. Sandoz A.G., Basel (Schweiz).

[3] Microchemical J. **1**, 75—87 (1957). Celanese Corp. of America, Summit, N. J.

Um die Stickstoffmikrobestimmung nach Kjedahl in aromatischen Nitroverbindungen durchführen zu können reduzierten T. S. Ma, R. E. Lang und J. D. McKinley jr.[1] die Nitroverbindung zunächst mit Zink und Säure in organischem Lösungsmittel. Der Kjedahl-Aufschluß erfolgt dann unter Zusatz von Kaliumsulfat und Selen zur konzentrierten Schwefelsäure. — *Ausführung.* 3—8 mg der Probe werden unmittelbar in einen 30 ml-Kjedahl-Kolben eingewogen, in 1 ml Eisessig und 1,5 ml Methanol gelöst und mit 100 mg Zinkpulver und 0,4 ml konzentrierter Salzsäure reduziert. Nach Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure werden die organischen Lösungsmittel abgedampft. Zur Zerstörung der organischen Substanz werden 2 ml konzentrierte Schwefelsäure, 700 mg wasserfreies Kaliumsulfat und 25 mg metallisches Selen zugefügt. Bei der dann folgenden Kjedahl-Destillation wird 2% ige Borsäurelösung vorgelegt, die dann mit 0,01 n Kaliumbijodatlösung ($KJO_3 \cdot HJO_3$) oder mit 0,01 n Salz- oder Schwefelsäure gegen ein Gemisch aus Methylrot und Bromkresolgrün (aus 10 ml 0,1% iger alkoholischer Bromkresolgrünlösung und 2 ml 0,1% iger Methylrotlösung) titriert wird. Mehr als 100 Mono- und Polynitroverbindungen wurden nach dieser Methode analysiert. Präzision und Genauigkeit liegen innerhalb $\pm$ 0,3% Stickstoff. Eva Neuhaus

Die direkte Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen nach Unterzaucher hat K. Bürger[2] dahingehend modifiziert, daß an Stelle von Stickstoff reiner Wasserstoff als Trägergas verwandt wird. Die quantitative Bildung von Kohlenoxyd aus den sauerstoffhaltigen thermischen Zersetzungsprodukten über Gasruß erfolgt in gleicher Weise wie in Stickstoffatmosphäre. Die jodometrische Bestimmung des Kohlenoxyds wird bei Verwendung von Anhydrojodsäure $HJO_3 \cdot J_2O_4$ durch überschüssigen Wasserstoff nicht beeinträchtigt, denn bereits J. Unterzaucher[3] hat gefunden, daß zwar Jodpentoxyd mit Wasserstoff reagiert, nicht jedoch Anhydrojodsäure. Der Wasserstoff wird katalytisch über Palladiumasbest bei 450° C gereinigt. Das zur Oxydation verwandte, käufliche „Jodpentoxyd zur Rauchgasanalyse", das nach Unterzaucher aus Anhydrojodsäure und Jodsäure besteht, wird im Quarzrohr bei 118° C mit Wasserstoff vorbehandelt, bis es kein Jod mehr abgibt. — Die veränderte Methode ermöglicht eine direkte Sauerstoffbestimmung auch in schwefelhaltigen Substanzen, ferner in metallorganischen Verbindungen und Metallsalzen, soweit die Metallkomponente aus den Oxyden überhaupt durch Wasserstoff freigesetzt werden kann. Fluorhaltige organische Verbindungen ergeben bisher widersprechende Analysenzahlen. Die Fehlerbreite der Methode beträgt 0,2%. Eva Neuhaus

Schwefel. *Zu dem Verfahren der Mikrobestimmung des Schwefels nach* W. Zimmermann[4] gibt A. Dirscherl[5] einige Verbesserungen an. Bei der Arbeitsweise ohne Bremscapillare[4] können positive Fehler dadurch entstehen, daß der CdS-Niederschlag bei verhältnismäßig hohem p_H-Wert ($p_H \sim 5{,}5$) mit der Reinigungsjodlösung, wenn auch nur kurze Zeit, in Berührung bleibt; etwas Sulfidschwefel kann dabei bis zu Sulfat oxydiert werden. Der Vorschlag von Dirscherl[5] geht dahin, den Inhalt der Absorptionsvorlage zuerst mit Säure anzusäuern und dann erst die Reinigungsjodlösung zuzugeben. Dabei hat sich Schwefelsäure (1:3) der von

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 368—377. New York-Univ. New York (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 313—317. Farbwerke Hoechst A.G., Werk Gendorf.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 822; vgl. diese Z. **153**, 289 (1956).

[4] Mikrochemie **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1953); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951); **143**, 366 (1954).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 421—426. E. Merck A.G., Darmstadt.

Zimmermann verwendeten Salzsäure (1:1) in bezug auf Blindwertfreiheit überlegen erwiesen. Verf. gibt eine ausführliche Arbeitsvorschrift für die Durchführung der verbesserten Methode der Schwefelbestimmung. Eva Neuhaus

Systematische Untersuchungen über Fehlerquellen bei der Mikrobestimmung von Schwefel durch Verbrennung und anschließende Absorption der Schwefeloxyde an Silberwolle führten J. A. Kuck und E. C. Grim[1] aus. Verglichen wurden die Ergebnisse beim Arbeiten mit einem von Hand geführten Bunsen-Brenner mit denen, die mit einem automatischen, elektrischen Ofen erzielt wurden. Die Versuche zeigen zwar, daß die Fehler bei der automatischen Verbrennung etwas geringer sind, jedoch ist der Unterschied so klein, daß er als zufällig angesehen werden kann. G. Denk

Zur Durchführung von Chlorbestimmungen im Industrielaboratorium beschreibt E. Hintzsche[2] nach eingehender Prüfung bisher üblicher Methoden eine zum Teil völlig neu konstruierte Apparatur. Zum Einleiten des Sauerstoffs wird eine offene Gaszuführung gewählt. Man wendet eine Sauerstoffmenge in zweifacher Größe des in der Vorlage bestehenden Vakuums an. Der Sauerstoff wird dann einesteils von der Apparatur angesaugt und verdrängt zum anderen nach außen die umgebende Luft. Das Verbrennungsrohr ist dreifach unterteilt und enthält Quarzsplitter und eine grobkörnige Quarzdoppelfritte. Ein Röhrenofen umgibt den gesamten Verbrennungsraum und den Schliff zur Vorlage. In der Quarzvorlage werden die Verbrennungsgase zunächst gekühlt und dann durch eine Fritte in die Absorptionsflüssigkeit geleitet. Die Titration wird am besten potentiometrisch mit dem „Magic Eye"-Titrometer (Fa. Cambridge Instruments) durchgeführt. Als Indicatorelektrode dient eine Silber-Silberbromidelektrode, als Bezugselektrode eine Kalomelelektrode, die mit $HgNO_3$-Lösung gefüllt ist. Als Stromschlüssel benutzt man gesätt. $NaNO_3$-Lösung. — Die Einzelheiten der Apparatur sowie genaue Arbeitsvorschriften für hohe Chlorgehalte, für Chlorspuren und Ultramikroanalysen sind im Original gegeben. G. Denk

2. Qualitative und quantitative Analyse

Direkte Titration organischer Verbindungen mit Chrom(II)-sulfat. Nach H. Jucker[3] lassen sich zahlreiche organische Gruppen mit Cr^{II}-sulfat potentiometrisch titrieren. Wegen der großen Unterschiede im Redoxpotential gelingt oft die Bestimmung verschiedener Verbindungen, sogar von Isomeren nebeneinander. Verfasser hat besonders Nitro-, Nitroso-, Azo- und chinoide Verbindungen untersucht. Die Titration wird unter Stickstoff durchgeführt. Als Indicatorelektrode dient eine blanke Platinelektrode, als Vergleichselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode. Man löst 50—500 μg Substanz in dem entsprechenden Lösungsmittel bringt mit n Schwefelsäure auf 50 ml, gibt die Chrom(II)-sulfatlösung in Anteilen zu, wartet die Potentialkonstanz ab und trägt das Ergebnis graphisch auf. Die Genauigkeit der vom Verfasser angegebenen Bestimmungen liegt zwischen $\pm$ 0,5 und 2%, bzw. für Isomerengemische bei $\pm$ 5%. Es lassen sich titrieren: in Wasser als Lösungsmittel: *p-Chinon;* in 1 n Schwefelsäure: *Anthrachinon-2-sulfonsäure* und *-2,7-sulfonsäure, p-Nitrosophenol, o- und p-Nitrosodimethylanilin, 1-Nitroso-2-naphthol, 3-Nitroso-2-naphthol;* in Eisessig/Wasser/Natriumacetat bei p_H 2: *o- und*

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 361—367. American Cyanamid Comp., Stamford, Conneticut (USA).

[2] Chem. Techn. **9**, 355—361 (1957). VEB Chem. Werke Buna, Schkopau.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 210—213 (1957). Ciba A.G., Basel (Schweiz).

p-Nitrophenol; in Pyridin/Wasser/Schwefelsäure bei p_H 2 oder besser bei p_H 7: *m-Dinitrophenol;* in Eisessig/Wasser bei 40° C: *Pikrinsäure;* in Dimethylformamid/2n H_2SO_4 bei 40° C: *Trinitrotoluol;* in einem Gemisch aus 40% Dimethylformamid, 30% Wasser und 30% 1 n Schwefelsäure: *isomere Azobenzol-naphthalinsulfonsäuren;* in einem Gemisch aus Dimethylformamid und 2 n Schwefelsäure: *Tetrazen* und *Aminoazobenzol.* KLAUS BRODERSEN

Einen Apparat zur nassen Verbrennung von organischen Substanzen und zur Sammlung von Kohlendioxyd für die nachfolgende *radioaktive Bestimmung von* ^{14}C beschreibt J. L. RABINOWITZ[1]. Die Verbrennung erfolgt nach der Methode von VAN SLYKE u. Mitarb.[2], gegebenenfalls wird dem Verbrennungsgemisch noch Platinoxyd als Katalysator zugesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt zum Schluß etwa 160—170° C. Das entstandene CO_2 wird mit He als Trägergas an einem mit Trockeneis gekühlten Finger vorbeigeführt. Der Kühlfinger hat die Aufgabe, etwa mit dem Strom mitgeführte, unvollständig verbrannte Substanzen zurückzuhalten. Am Ende der Verbrennung werden diese in das Reaktionsgefäß zurücksublimiert und erneut der Oxydation unterworfen. An den Kühlfinger schließt sich eine mit 5%iger, angesäuerter $KMnO_4$-Lösung gefüllte Waschflasche an, die zur Absorption von mit übergegangenem SO_2 dient. In einer zweiten Waschflasche mit gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung wird das CO_2 absorbiert. Das erhaltene $BaCO_3$ wird abzentrifugiert und bei 200° C getrocknet. Die erzielten gravimetrischen wie radiometrischen Ausbeuten, welche nach Angabe des Verf. sehr gut sind, liegen meist in der Größenordnung von 90—100% d. Th. Untersucht wurden z. B. Gummiderivate. Es liegen auch praktische Erfahrungen für die Verwendung der Apparatur (Abbildung im Orig.) zur *Carboxyl-Gruppenbestimmung* nach SCHMIDT und zur *Bestimmung von bei enzymatischen Reaktionen entwickeltem* CO_2 vor.

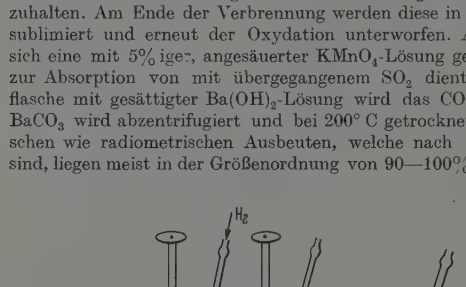


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Doppelbindungen in organischen Substanzen nach FLASCHKA u. HOCHENEGGER

H. MÜNZEL

Eine coulometrische Methode zur Bestimmung von Doppelbindungen in kleinen Mengen leicht hydrierbarer organischer Substanzen empfehlen H. FLASCHKA und M. HOCHENEGGER[3]. Das Prinzip der Methode wird wie folgt skizziert. In der in Abb. 1 gezeigten Apparatur, die aus der Elektrolysierzelle (*A*), dem Reaktionsgefäß (*B*) und dem Manometer (*C*) besteht, wird nach Sättigung des Katalysators (Raney-Nickel) ein bestimmter Überdruck eingestellt und durch die Stellung der Säule (Paraffinöl) im Doppelschenkelmanometer fixiert. Zur Hydrierung bringt man

[1] Analyt. Chemistry **29**, 982—984 (1957). Veterans Admin. Hospital, Radioisotopes, Service, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **192**, 769 (1951); vgl. diese Z. **137**, 198 (1952/53).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 587—593. Univ. Graz (Österreich).

nun die in einem Glasnäpfchen am Einleitungsrohr befindliche, zu untersuchende Substanz (5—20 mg) mit einem geeigneten Lösungsmittel und dem Katalysator in Kontakt. Der Druck in der Apparatur nimmt ab. Durch elektrolytische Zersetzung verdünnter Schwefelsäure in *A* wird bei konstanter Stromstärke (50 mA) Wasserstoff erzeugt, und der Druck steigt wieder an. Es wird so lange elektrolysiert, bis der anfängliche Überdruck erreicht ist. Aus Zeit und Stromstärke läßt sich die während der Hydrierung aufgenommene Wasserstoffmenge berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß im linken Schenkel des Elektrolysiergefäßes Sauerstoff entwickelt wird, der ebenfalls an der Drucksteigerung beteiligt ist. Eine Bestimmung dauert etwa 30 min (das gilt für Substanzen, die schnell hydrierbar sind). Die Genauigkeit der Methode ist mit ± 8% angegeben. Diese Genauigkeit genügt zur Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen im Molekül. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Bestimmung kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden. K. Machner

Ein neuer Versuch zur Bestimmung von Mikrogrammengen phosphorylierender und acylierender Agentien wurde von B. Saville[1] durch Umsetzung dieser Agentien mit α-Oxyaldoximen = Isonitrosomethylketonen, R—CO—CH = NOH in schwach alkalischer Lösung unternommen. Dabei finden folgende Reaktionen statt:

1. $R \cdot CO \cdot CH{:}NOH + R'R''POX \xrightarrow[OH]{H_2O} R'R''POOH + HX + HCN + RCOOH;$

2. $R \cdot CO \cdot CH{:}NOH + R' \cdot CO \cdot X \xrightarrow[OH]{H_2O} R'COOH + HX + HCN + RCOOH.$

Das in stöchiometrischen Mengen gebildete HCN wird colorimetrisch bestimmt. Bei einer Verdünnung von 10^{-4} g Äquiv./Liter beträgt der Fehler ± 2%. Die üblichen anorganischen Ionen stören nicht. Freie Halogene stören durch Freisetzung von Cyanid. Ferner stören Hg-Salze und große Mengen von Peroxyden. — *Allgemeines Verfahren.* Man vermischt gleiche Volumina einer 0,1%igen Lösung von Monoisonitrosoaceton in Boratpuffer (0,1 g in 50 ml 0,2 m Borsäure-/0,2 m KCl-Lösung + 50 ml 0,1 m NaOH-Lösung) mit der Lösung des zu bestimmenden Stoffes in einem passenden, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel und läßt einige Zeit reagieren. Dann versetzt man mit 1 Vol. 0,2%iger wäßriger Chloramin-/T-Lösung und Pyridin-Pyrazolonreagens [0,1 g Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in 100 ml Pyridin, filtrieren und versetzen mit 500 ml gesättigter wäßriger Lösung von 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon] zur Bestimmung des Cyanids. Die anfangs rot gefärbte Lösung färbt sich blau. Man mißt die Intensität nach 30—40 min mit Orangefilter gegen eine Blindprobe und wertet mit Hilfe einer Eichkurve aus. *Bestimmung von Sarin.* Man versetzt 1 ml einer Lösung von etwa 60 μg Sarin in Wasser oder Isopropanol mit 1 ml Mononitrosoaceton-Boratpufferlösung, läßt bei wäßriger Lösung 5 min, bei Isopropanol 15 min reagieren, gibt 1 ml Chloramin T-Lösung zu und füllt nach 1 min mit dem Pyridin-Pyrazolon eagens auf 25 ml auf. — Unter Beachtung folgender Angaben für Lösungsmittel und Reaktionszeiten können nach dem gleichen Verfahren auch folgende Agentien bestimmt werden: *Diisopropylphosphorfluoridat* (Wasser, 90 min), *Tetraäthylpyrophosphat* (Wasser, 25 min), *Diäthyldiäthylpyrophosphat* (Wasser, 12 min), *Essigsäureanhydrid* (Dioxan, 1 min), *Benzoylchlorid* (Dioxan, 2 min), *Äthylchloroformiat* (Dioxan, 2 min). Hildegard Pluskal

Einen rasch durchführbaren Mikronachweis für organische Phosphorverbindungen geben C. M. Welch und Ph. W. West[2] an. Die Methode von F. Feigl[3],

[1] Analyst **82**, 269—274 (1957). Chem. Defence Exp. Establ. Porton, Wilts. (Engl.).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 874—877 (1957). Univ. Baton Rouge, La. (USA).

[3] Spot Tests, 4. Aufl. Bd. 2, S. 77. Elsevier, New York 1954.

bei der mit Calciumoxyd geglüht und das entstandene Calciumphosphat mit Benzidin-Molybdat nachgewiesen wird, ist umständlicher und nur auf nichtflüchtige Verbindungen anwendbar. WELCH und WEST zerstören die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze, nötigenfalls unter Zusatz von Quecksilber(II)-sulfat als Katalysator und benutzen das o-Dianisidin-Molybdatreagens von J. W. ROBINSON und Ph. W. WEST[1]. Zahlreiche *organische Phosphate, Thiophosphate Phosphite, Phosphonate und Phosphinsäuren* konnten so nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze liegt bei *Phenylphosphinsäure* mit 0,5 μg am tiefsten, sonst meistens zwischen 1 und 3 μg und nur bei *Sarin (Isopropyl-methylphosphonofluoridat)* bei 15 μg (ohne Katalysator bei 30—60 μg). Organische Substanzen stören durch Bildung von Kohlenstoff. Oxydation durch Verwendung von mehr Schwefelsäure würde den p_H-Wert in unzulässigem Maße verschieben. Auch Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel dürfen deshalb nicht zugegen sein. — *Arbeitsweise.* Auf den Boden eines 8 × 1 cm Röhrchens aus Pyrexglas (Nr. 7740) bringt man 1 Tropfen 96%ige Schwefelsäure und dann die Substanz, die entweder in Tetrachlorkohlenstoff (0,01—0,5 ml) gelöst oder an etwa 0,02 g Silicagel adsorbiert ist. Man verjagt das Lösungsmittel durch Erhitzen mit der Flamme und erhitzt erst dann die Schwefelsäure mindestens 30 sec lang, bis sich alle Kohlenstoffverbindungen gelöst haben. Nach 10 sec langem Schwenken an der Luft und 10 sec langer Wasserkühlung gibt man 3 Tropfen Carbonat-Formiatlösung zu, mischt gut und versetzt dann mit 2 Tropfen Reagens. Ein innerhalb von 30 sec auftretender rotbrauner Niederschlag (bzw. eine Trübung) zeigt Phosphorverbindungen an. Wenn die Probesubstanz relativ flüchtig ist oder viel organische Substanz enthält, setzt man vor dem Aufschluß ein wenig Quecksilber(II)-sulfat zu und führt die Reaktion unter einem Abzug aus. — *Carbonat-Formiatlösung.* 1. Für Proben in Tetrachlorkohlenstoff: 21,0% Natriumcarbonat, wasserfrei und 4,10% Natriumformiat. 2. Für Proben in Silicagel: 14,0% Natriumcarbonat, wasserfrei und 2,75% Natriumformiat. *Reagens.* 2,5 g Natriummolybdat-dihydrat werden in 15 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure gelöst. Unter Rühren gibt man dazu eine Lösung von 0,125 g o-Dianisidin in 2 ml Eisessig. Nach Stehen über Nacht wird filtriert; das Reagens ist 6—12 Monate haltbar. — Die Methode ist allgemein anwendbar. Im Original sind noch eine Schwefelsäure-Hydrazinmolybdat-Methode und eine Natriumperborat-Dianisidinmolybdat-Methode beschrieben, letztere besonders für Säuren und leicht hydrolysierbare Verbindungen. W. FISCHER

Zur Trennung von C_1- bis C_5-Alkoholen werden die *Kaliumxanthogenate* nach J. W. SPANYER und J. P. PHILLIPS[2] an Cellulosesäulen chromatographiert und nach Umwandlung in die Thallium(I)-salze durch den Schmelzpunkt charakterisiert. — *Arbeitsweise.* Das 61 cm lange und 12 mm weite Glasrohr wird mit Whatman-Cellulosepulver 30 cm hoch gefüllt und die Säule mit 30 ml wassergesätt. n-Butanol gewaschen. 10 mg Kaliumxanthogenat in 1 ml wäßriger Lösung werden auf die Säule gegeben und das Rohr mit Lösungsmittel [wassergesätt. n-Butanol mit 0,5% Kaliumhydroxyd oder n-Butanol/n-Amylalkohol (4:7)] gefüllt. Nach 50—75 ml Lösungsmittelverbrauch ist die Trennung ausreichend, und im UV-Licht sind fluorescierende Zonen sichtbar. Man zerschneidet die Säule und eluiert mit Wasser. Die filtrierte Lösung wird neutralisiert, ein Überschuß einer Thallium(I)-sulfatlösung, die 8 g je Liter enthält, zugegeben und gekocht. Das ausgefallene Thalliumxanthogenat wird abfiltriert, bei 80° C getrocknet und der Schmelzpunkt wird ermittelt. — Es wurden 21 Paare von Alkoholxanthogenaten untersucht. Ausgezeichnete Trennungen ergaben sich für die Paare C_1—C_2; C_1—C_3; C_1—iC_3;

[1] im Druck.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 253 (1956). Univ. Louisville, Ky. (USA).

C_3–iC_3; C_3–C_4; C_3—iC_4; iC_3—C_4; iC_3—iC_4; C_4—iC_5; C_5—iC_5. Gute Trennung wurde erzielt bei C_2—C_3; C_2—iC_3; iC_3—iC_4; C_4–sC_4; C_4—C_5; iC_4—iC_5; sC_4—iC_5. Die folgenden Paare konnten nicht getrennt werden: C_4–iC_4; iC_4—sC_4; iC_4—C_5; sC_4—C_5. (Die Abkürzungen bedeuten C_1 bis C_5 Methanol, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, n-Amylalkohol; iC_3, iC_4, iC_5 die iso-Alkohole; sC_4 sek.-Butanol.) Eine synthetische Mischung der Xanthogenate von Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Amylalkohol konnte quantitativ getrennt werden, wobei die Ausbeute für jeden Bestandteil 95% oder mehr betrug. MARGOT ZIMMERMANN

Eine mikrobiologische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Äthanol und Butanol in Gemischen empfiehlt B. ROSENFELD[1]. Die Methode ist auf folgenden biochemischen Grundlagen aufgebaut: 1. Gewaschene Suspensionen von Essigbakterien dehydrieren Butanol aerob zu Buttersäure, Äthanol zu Kohlendioxyd und Wasser. 2. In Gegenwart von 0,01 m arseniger Säure werden, unter sonst gleichen Bedingungen, beide Alkohole zu den entsprechenden Säuren oxydiert. 3. Die beobachteten Sauerstoffaufnahmen stehen in einem stöchiometrischen Verhältnis zu den angewandten Substraten. Diese stöchiometrischen Beziehungen in Abwesenheit und in Gegenwart von arseniger Säure ermöglichen mit Hilfe der konventionellen Warburg-Technik 1 μMol Äthanol im Gemisch mit 6 μMol Butanol mit einem Fehler von $\pm$ 0,1 μMol manometrisch zu bestimmen. Wegen Einzelheiten in der Anwendung der Methode kann auf ausführliche Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden. K. MACHNER

Eine Bestimmungsmethode der Alkalisalze langkettiger Alkylschwefelsäuren primärer Alkohole läßt sich nach J. RENAULT und J. A. GAUTIER[2] auf die Fällung mit Nickelchlorid in ammoniakalischer Lösung gründen. Das Komplexsalz $[Ni(NH_3)_4]\,(ROSO_3)_2$ ist von R $\geq C_{10}H_{21}$ an genügend unlöslich. Der Niederschlag kann getrocknet und gewogen werden. Rascher führt die komplexometrische Titration des überschüssigen Nickels zum Ziel. Die Analysenfehler betragen bei größeren Molekülen als Decylsulfat nicht mehr als 1%, bei Decylsulfat selbst steigen sie auf 3% an. Natriumsulfat stört nicht, Natriumchlorid nur wenig. NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ rufen einen Fehler von etwa 2% hervor, der nach Zugabe von 0,5 ml Natronlauge (D 1,33) eliminiert werden kann. Kationen, wie Ca, die mit ÄDTA reagieren, stören. Man bestimmt in ihrer Anwesenheit in einem aliquoten Teil der Probelösung ohne Zugabe von $NiCl_2$ den Verbrauch an ÄDTA. — *Ausführung.* Man löst 0,001 Mol der Alkylschwefelsäure in 25 ml warmem Wasser und fügt 5 ml einer 0,2 m Nickelchloridlösung und 10 ml 10 n Ammoniak hinzu. Nach dem Abkühlen verdünnt man im Meßkolben mit 10 n Ammoniak auf 50 ml und filtriert nach 10 min. 40 ml des Filtrats verdünnt man mit 160 ml Wasser und titriert mit einer 0,1 m Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (ÄDTA) gegen Murexid. Die Konzentration der verwendeten $NiCl_2$-Lösung wird ebenso ermittelt. — Zur gravimetrischen Bestimmung filtriert man den Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht ihn mit einer gesättigten Lösung des Komplexes in 10 n Ammoniak chlorfrei und trocknet 24—48 Std bei 35° C bis zur Gewichtskonstanz. G. DENK

Zur quantitativen Bestimmung langkettiger quartärer Ammoniumverbindungen empfiehlt R. NEU[3] die direkte Titration des ionogen gebundenen Halogens als

[1] Liebigs Ann. Chem. **607**, 144—150 (1957). Weizmann Inst. Sci., Rehovot (Israel) und Univ. Toronto (Canada).

[2] Bull. Soc. chim. France **1957**, 208—211. Fac. de Pharmacie, Paris.

[3] Fette u. Seifen **59**, 503—505 (1957).

Bestandteil der zu untersuchenden Verbindung unter Ausschaltung des störenden Kations. Das Kation wird mit überschüssiger $NaClO_4$-Lösung quantitativ gefällt. Dabei entsteht neben dem in Wasser unlöslichen Perchlorat der quartären Ammoniumverbindung das entsprechende Natriumhalogenid, das in Gegenwart von Natriumperchlorat ohne weiteres mit eingestellter $AgNO_3$-Lösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator titriert werden kann. Aus dem gefundenen Halogengehalt wird dann das Molekulargewicht der Oniumverbindung berechnet. Dabei ist der Wassergehalt der Probe zu berücksichtigen. — *Arbeitsweise.* 5 g der Probelösung (z. B. handelsübliches Zephirol) werden im 100 ml-Meßkolben mit 60 ml Wasser verdünnt und unter kräftigem Schütteln mit 20 ml 50%iger chloridfreier $NaClO_4$-Lösung versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch im siedenden Wasserbad, bis sich am Boden eine dickflüssige, gelbe Masse abgesetzt hat, kühlt ab, füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats (die ersten Anteile werden verworfen) wird mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator in üblicher Weise titriert. — Zur Bestimmung fester Substanzen (z. B. Cetyl-pyridiniumchlorid) werden 0,5 g der Probe im 300 ml-Meßkolben in 150 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird im Wasserbad erhitzt, unter Schütteln mit 100 ml 15%iger $NaClO_4$-Lösung versetzt, erneut erhitzt, bis sich braune Flocken abscheiden, danach abgekühlt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt, filtriert und wie oben angegeben titriert. — Das beschriebene Verfahren ist nur auf die Halogenide quartärer Ammoniumverbindungen anwendbar. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Verbindungen aus Gründen der Stabilität nicht mit Salzsäure versetzt sein dürfen. K. Machner

Zum Nachweis von Aminen verwenden R. E. Dunbar und J. Knuteson[1] das Mikrokristallverfahren mit Hilfe der Pikratderivate. Zur Herstellung dieser Derivate werden 10 ml einer bei Zimmertemperatur gesättigten siedenden Lösung von Pikrinsäure in Äthanol mit 1 ml des Amins bzw. bei festen Aminen einer siedenden alkoholischen Lösung versetzt. Nach dem Abkühlen filtriert man und kristallisiert 2mal aus 95%igem Alkohol um. Liefert dieses Verfahren keine kristalline Verbindung, so verfährt man in gleicher Weise mit Benzol als Lösungsmittel für Pikrinsäure und das Amin. Umkristallisiert wird aus Wasser oder wäßrigem Alkohol. In 50 Fällen wurden gut kristalline, gefärbte Verbindungen erhalten. Die Mikrophotographien der Kristalle und ihre Beschreibung liegen vor. Hildegard Pluskal

Die potentiometrische Bestimmung des Tetraphenyloborat (TPB)-Anions in seinen Salzen mit organischen Aminen mit Silbernitrat beschreibt F. E. Crane jr.[2] Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Methode wurde an den TPB-en von *Urotropin* und *Methylaminoacetat* überprüft und ein relativer Fehler von etwa —0,2% gefunden. Auf diese einfache und schnelle Weise wurden die *Tetraphenylborate von quaternären Ammoniumsalzen, von primären* (mit Ausnahme aromatischer), *sekundären und tertiären Aminen* untersucht. In 22 Fällen lagen die Abweichungen der gefundenen Werte von den Sollwerten innerhalb von 2% relativ, in 12 Fällen innerhalb von 1%. Der Reinheitsgrad der analysierten Verbindungen wurde durch Bestimmung von Schmelzpunkt und N-Gehalt kontrolliert. — *Ausführung.* Man löst 60—150 mg der über $CaCl_2$ getrockneten Probe in 40 ml Aceton, fügt je 3 ml 3 m Essigsäure und 3 m Natriumacetatlösung (p_H 5) und unter Rühren soviel Wasser (34 ml) hinzu, daß dessen Verhältnis zu Aceton 1:1 beträgt (für schwer lösliche

[1] Microchemical J. **1**, 17—37 (1957). State Coll., Fargo, North Dakota (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 370—377 (1957). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA).

Verbindungen wird mehr Aceton genommen). Nachdem das Innere des Titriergefäßes oberhalb der Lösung mit einem Vaselinefilm überzogen worden ist (um das Emporkriechen der Flüssigkeit zu verhindern), taucht man Silberindicator- und Glasbezugselektrode ein und titriert unter magnetischem Rühren mit etwa 0,06 n wäßriger Silbernitratlösung, die unter gleichen Bedingungen auf Kalium- (oder Natrium-)tetraphenylborat eingestellt wird. Als Meßinstrument dient ein Beckman-p_H-Meter (Modell H 2) oder ein Sargent-MalmstadtAutomatic Titrator[1] mit Pt-Indicatorelektrode und einer in die Maßlösung tauchenden Pt-Bezugselektrode. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß bisweilen 1 min mit dem Ablesen gewartet werden. Der Äquivalenzpunkt wird entweder direkt oder aus dem Maximum der ersten Ableitung gefunden. NELLY KONOPIK

In aliphatischen Amingemischen bestimmen F. E. CRITCHFIELD und J. B. JOHNSON[2] die *primären Amine und die Summe aus sekundären und tertiären Aminen.* Die primären Amine werden in Chloroformlösung mit Salicylaldehyd zu Iminen umgesetzt. Die noch freien sekundären und tertiären Amine werden dann mit Perchlorsäure in Dioxan gegen Bromkresolgrün titriert. Anschließend werden die Salicylaldimine ebenfalls mit Perchlorsäure gegen Kongorot titriert. — *Ausführung.* Man gibt zu einer Lösung von 5 ml Salicylaldehyd in 25 ml Chloroform 4—6 Tropfen einer 0,5%igen Bromkresolgrünlösung in Methanol und neutralisiert wenn nötig mit Perchlorsäure in Dioxan oder mit alkoholischer Kalilauge. Dann wird die Probe hinzugefügt, die nicht mehr als 12,5 Milliäquivalent an primärem Amin und 12,5 Milliäquivalent an sekundärem + tertiärem Amin enthalten soll. Falls sich die Lösung trübt, wird sie bis zur Klärung mit Dioxan versetzt. Man läßt das Gemisch 15 min bei Zimmertemperatur stehen und titriert dann mit 0,5 n Perchlorsäure in Dioxan (siehe unten) bis zum Verschwinden der grünen Farbe. Dann werden 75 ml Dioxan zugefügt und 8—10 Tropfen einer 0,1%igen Kongorotlösung in Methanol. Man titriert wieder mit Perchlorsäure bis zum Erscheinen einer rein grünen Färbung. Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt in beiden Fällen ± 0,3%. Ammoniak reagiert nicht quantitativ und muß vor der Bestimmung entfernt werden. Heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin und sekundäre Aminoalkohole stören ebenfalls. Bei Verbindungen, die primären Aminostickstoff und sekundären oder tertiären Aminostickstoff im selben Molekül enthalten, kann die Methode nicht angewandt werden, desgleichen nicht bei Gemischen aus primären und sekundären aromatischen Aminen und aus primären aromatischen und primären aliphatischen Aminen. — *0,5 n Perchlorsäure in Dioxan.* Das Dioxan wird über Nacht mit Amberlite IRA-100 geschüttelt. 70 g 70—72%ige Perchlorsäure werden mit dem gereinigten Dioxan auf 1 l verdünnt und gegen saures Kaliumphthalat eingestellt. EVA NEUHAUS

Die rundpapierchromatographische Trennung der gesättigten Fettsäuren Stearin-Palmitin-, Myristin-, Laurin- und Capronsäure auf Papierscheiben, die mit flüssigen Paraffinen (spez. Gew. 0,885—0,890) imprägniert sind, beschreiben T. BARNABAS und J. BARNABAS[3]. — *Arbeitsweise.* Zur Imprägnierung der Papierscheiben (24 cm Durchmesser) werden diese mit einer 15%igen Paraffinlösung (Lösungsmittel Benzol) etwa 4 Std lang behandelt, dann an der Luft getrocknet. Die Lösungsmittel (Eisessig; Eisessig mit 5% bzw. 10% Benzol) werden im Scheidetrichter mit

[1] MALMSTADT, H. V., and E. R. FETT: Analyt. Chemistry **26**, 1348 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 957—959 (1957). Carbide and Carbon Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[3] Naturwissenschaften **44**, 281—282 (1957). Ahmednagar College (Indien).

Paraffinen gesättigt. Zur Eichung werden ätherische Lösungen der einzelnen Säuren (20 mg/ml) hergestellt, 5 ml davon auf die Papierscheiben aufgegeben und an der Luft getrocknet. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgt zwischen 26 und 28° C mit den angegebenen Lösungsmitteln in der üblichen Weise innerhalb von 8 Std. Dann wird 15 min das Papier an der Luft getrocknet, 10 min in 2% wäßrige Bleiacetatlösung getaucht, in Wasser gewaschen und schließlich in gesättigte wäßrige Schwefelwasserstofflösung zur Sichtbarmachung der Flecken gegeben.

D. Jentzsch

Drei polarographische Bestimmungsmethoden für aromatische Nitroverbindungen, die für die analytische Praxis der Arbeitshygiene von Bedeutung sind, haben I. Ajtai und Gy. Csányi[1] beschrieben. *1. Wasserdampfflüchtige Nitroverbindungen im Harn* im Falle subakuter Vergiftungen werden in 25 ml Harn bestimmt, die zunächst nach Zugabe von 10 ml gesättigter Kaliumdihydrogenphosphatpufferlösung bei Luftheizung langsam so lange destilliert werden bis 20 ml übergegangen sind. Dem Destillat werden 5 ml Grundlösung mit 5% Kaliumchlorid und 5% Natriumcitrat zugesetzt, die Lösung wird filtriert und von 0 bis 1,0 V polarographiert. Zur Auswertung kann sowohl die Zusatz- als auch die Vergleichsmethode verwendet werden. — *2. Tri-o-kresylphosphat (TCP)* wird *als Dinitroderivat* polarographiert. Bei der *Luftuntersuchung* z. B. wird das in Alkohol aufgenommene TCP durch Erwärmen am Wasserbad vom Alkohol befreit, mit 0,5 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 0,5 ml Salpetersäure (D 1,52) 12 Std bei Raumtemperatur nitriert. Nach Zugabe von 2 ml Eisessig und Neutralisation mit 4 –5 ml konz. Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion wird mit Wasser zu 10 ml ergänzt und von 0 bis —1 V polarographiert. Standardlösungen zum Vergleich werden in Eisessig bereitet und nitriert. Noch 10 μg TCP in einer Luftprobe sind nachweisbar. — *3. Zur Bestimmung von Benzol in Benzin* wird in Anlehnung an das colorimetrische Verfahren[2] 0,5 ml Benzin mit 5 ml Nitriersäure (2 : 1) 2—3 Std bei Raumtemperatur nitriert. 0,5 ml werden dann in 100 ml Wasser eingetropft, es wird mit 9 Pastillen NaOH alkalisiert und polarographiert. Ausgewertet wird die erste große Dinitrobenzolstufe durch Vergleich mit Aufnahmen von ebenso nitriertem p.a.-Benzin mit bekanntem Benzolzusatz. Colorimetrie und Polarographie liefern auf innerhalb 10% übereinstimmende Ergebnisse. Methanol, Äthanol und Trichloräthylen sind ohne Einfluß. Toluol und Xylol stören. Da die Dinitrobenzol-Vorstufe in toluolfreien Lösungen 13,5mal niedriger ist als die große Stufe und da dieses Stufenhöhenverhältnis bei Toluolgehalt des Benzins größer erscheint, kann auch der Toluolgehalt abgeschätzt werden. Sicherer ist in solchen Fällen die colorimetrische Analyse.

K. Cruse

Die Papierchromatographie einfacher Phenole, aromatischer Oxycarbonsäuren und aromatischer Oxycarbonsäureamide beschreibt H. Bekemeier[3]. Es wird aufsteigend auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 b chromatographiert. Als Lösungsmittel dienen n-Butanol/Eisessig/Wasser/Glykol[4] und n-Butanol/1,5 n Ammoniak[5]. Die lufttrockenen Chromatogramme werden mit 1%iger Eisen(III)-nitratlösung in 0,07 n Salpetersäure besprüht. Erwartungsgemäß zeigt sich, daß die Stoffe im alkalischen Medium auf Grund von Autoxydationserscheinungen zur „Schwanzbildung" neigen (63 Literaturzitate).

Eva Neuhaus

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 463—470 (1956). Inst. Arbeitshyg. u. Arbeitsmed., Budapest (Ungarn).

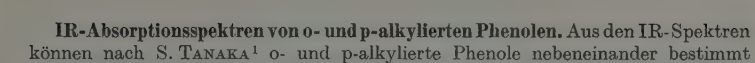
[2] Weber, H. H.: Chemiker-Ztg. **55**, 201 (1931); vgl. diese Z. **93**, 44 (1933).

[3] Pharmazie **12**, 181—186 (1957). Univ. Halle-Wittenberg.

[4] Schmidt, D. T., und R. Lademann: Liebigs Ann. Chem. **571**, 41 (1952).

[5] Becher, A., J. Miksch, P. Rambacher und A. Schäfer: Klin. Wschr. **1952**, 913.

IR-Absorptionsspektren von o- und p-alkylierten Phenolen. Aus den IR-Spektren können nach S. TANAKA[1] o- und p-alkylierte Phenole nebeneinander bestimmt werden. Alle in o-Stellung alkylierten Phenole



haben ein starkes Absorptionsband bei 13,37 ± 0,01 μ. Die molaren Absorptionskoeffizienten ergeben vergleichbare Werte, wenn sie aus der Höhe des Absorptionsmaximums oder auch durch Integration der Absorptionsbande bestimmt worden sind. Die Varianz beträgt nach beiden Methoden 4%. p-alkylierte Phenole zeigen ausgeprägte Absorption von 12,0—12,4 μ mit 2 Maxima. Hier ergibt der molare Absorptionskoeffizient nur nach der Integrationsmethode vergleichbare Werte (Varianz 6%). Die Bestimmung von o- und p-alkylierten Phenolen kann, wie am Beispiel einer Mischung von o- und p-Nonylphenol gezeigt wird, auf jede Mischung auch dann übertragen werden, wenn keine Standardproben zur Verfügung stehen. Die Arbeit enthält ferner die IR-Spektren von 18 o- und p-alkylierten Phenolen von 11,5—14 μ. H. SPECKER

Polarographie einiger organischer Verbindungen. H. SATŌ[2] berichtet, daß sich *Ambretta-*, *Keton-* und *Xylol-Moschus* quantitativ polarographisch bestimmen lassen, wenn in 0,04 m Britton-Robinson-Pufferlösung in 80%igem Alkohol unter Zusatz von 0,028% Gelatine und mit Natriumbromid (0,25 m) als Leitsalz gearbeitet wird. Für Gehalte von 10^{-4}—10^{-3} m und im p_H-Bereich von 2,7—10,6 ist die Stufenhöhe dieser Stoffe der Konzentration proportional. Die Halbstufenpotentiale werden mit steigendem p_H-Wert unedler. Die Auswertung der Polarogramme läßt annehmen, daß der Ambretta-Moschus nur zwei und nicht drei Nitrogruppen enthält. — In der gleichen Grundlösung wird auch *Piperin* reduziert ($E^1/_2$ je nach p_H-Wert — 1,3 bis — 1,66 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) und läßt sich ebenfalls in 10^{-4}—10^{-3} m Lösungen aus der Stufenhöhe quantitativ bestimmen.

Wird als Leitsalz Ammoniumchlorid (0,25 m) verwendet, dann sind im p_H-Bereich 3,2—8,1 auch *Vanillin* und *Isovanillin* polarographisch reduzierbar und in 10^{-4} bis 10^{-3} m Lösung bestimmbar[3]. Hier werden die Halbstufenpotentiale mit steigendem p_H-Wert nur unterhalb p_H 6,6 unedler. Bei größeren p_H-Werten wird die Reduktion mit wachsendem p_H erleichtert. — *Phenylquecksilberacetat* zeigt unter den gleichen Bedingungen ein Zwei-Stufen-Polarogramm. Die Lage der ersten Stufe ist p_H-unabhängig, die zweite wird mit wachsendem p_H zu negativeren Werten verschoben. Beide Stufenhöhen wachsen proportional zur Konzentration in $5 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen. Empfohlen wird die quantitative Bestimmung beim p_H-Wert 8. — Für sämtliche Reduktionen wird der Reduktionsmechanismus diskutiert. K. CRUSE

Die Bestimmung von Benzoesäure und Salicylsäure im Gemisch aus den reinen Säuren und in *Salben*, die beide Säuren enthalten, beschreibt M. I. BLAKE[4]. Da die

[1] Jap. Analyst **6**, 168—171 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. Techn.-analyt. Chem., Univ. Tokyo (Japan).

[2] Jap. Analyst **6**, 81—85 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hygien. Lab., Tokyo (Japan).

[3] SATŌ, H.: Jap. Analyst **6**, 164—168 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.).

[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 287—290 (1957). Agricult. Coll., Fargo, N. D. (USA).

potentiometrische Titration mit wäßriger Natronlauge nur die Gesamtacidität ergibt und nicht zwischen den Säuren unterscheidet, wird in Dimethylformamid als Lösungsmittel mit 0,1 n Natriummethylatlösung titriert. — *Arbeitsweise.* Zu 30 ml Dimethylformamid gibt man 3 Tropfen Thymolblau-indicatorlösung (0,3 g in 10 ml Methanol) und titriert (zur Neutralisierung saurer Verunreinigungen) mit 0,1 n Natriummethylatlösung (100 ml Methanol + 5 g Natrium + [nach Auflösung] 150 ml Methanol + 1500 ml Benzol) unter Rühren bis zum Umschlag. Dann fügt man 1—3 mÄq. der Säuren hinzu und titriert potentiometrisch mit der Natriummethylatlösung unter Verwendung eines Fisher-Titrimeters (der ein System aus Glas- und Kalomelelektrode besitzt), wobei man die Lösung vor Zutritt von Feuchtigkeit und CO_2 schützt (Abdecken mit einer Pappscheibe mit entsprechenden Öffnungen). Den Endpunkt bestimmt man mit Hilfe einer Titrationskurve. Die Natriummethylatlösung wird gegen Benzoesäure eingestellt. Es werden im Durchschnitt 97,9% der Benzoesäure und 100,6% der Salicylsäure wiedergefunden. — Benzoesäure- und Salicylsäurebestimmung in *Salben.* Untersucht wurde eine Salbe auf Polyäthylenglykolgrundlage (I) und eine solche, deren Grundlage aus Wollfett und Vaseline bestand (II). I wurde auf gewachstem Papier eingewogen und mit diesem in das neutralisierte Dimethylformamid gegeben. II mußte zuvor in Chloroform gelöst werden. Papier und Salbengrundlage stören die Titration nicht.

Eva Neuhaus

Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure und Salicylsäure lassen sich, wie L. C. Mitchell[1] fand, papierchromatographisch mit Aceton-Ammoniak-Wasser als mobiler Phase trennen und nach Besprühen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung in Äthanol, Trocknen und neuerlichem Besprühen mit äthanolischer Pyrogallollösung nachweisen. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt 7 μg Benzoesäure, 3 μg p-Hydroxybenzoesäure und 3 μg Salicylsäure. — *Arbeitsweise.* Die Probe (0,001 ml einer 0,1 m Lösung) wird auf Whatman Nr. 1-Papier aufgebracht und mit der mobilen Phase (90 ml Aceton, 3 ml Ammoniak, mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt) aufsteigend entwickelt. Sodann wird das Papierchromatogramm getrocknet und mit Silbernitratlösung (170 mg Silbernitrat, gelöst in 1 ml Wasser, mit 5 ml Ammoniak versetzt und mit Äthanol auf 200 ml aufgefüllt) besprüht. Nach neuerlichem Trocknen an der Luft besprüht man das Papierchromatogramm mit einer frisch bereiteten Pyrogallollösung (13 mg Pyrogallol in 200 ml Äthanol). G. Kainz

Eine neue Farbreaktion für Flavonole (Fl) fand H. Pachéco[2]. Man erhitzt 10 mg eines Fl mit 100 mg wasserfreiem Natriumacetat und 10 ml Acetanhydrid 2 Std lang zum Sieden, dampft dann im Vakuum zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in möglichst wenig 50%iger Essigsäure auf, der vorher 20% reine konzentrierte Salzsäure zugesetzt worden waren. Diese Lösung hält man nochmals 1 Std im Sieden, dampft sie wieder ab und löst den Rückstand nunmehr in 100 ml 1 n Salzsäure. Nach 3maligem Ausschütteln mit je 50 ml Äther extrahiert man schließlich aus der sauren Lösung den gebildeten roten Farbstoff durch Schütteln mit 5 ml Isoamylalkohol. Das Natriumacetat kann auch durch einige Tropfen Pyridin ersetzt werden. Mit 0,1 mg Fl wird noch eine deutlich sichtbare Färbung des Isoamylalkohols erhalten. Die Identifizierung des Fl kann mittels Aufnahme des Absorptionsspektrums durchgeführt werden. Nach dem Konzentrieren der Farblösung im Vakuum kann diese auch zur papierchromatographischen Ermittelung der Fl verwendet werden. K. Söllner

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 592—594 (1957). Dpmt. of Health, Educ. and Welfare, Washington (USA).

[2] Bull. Soc. chim. France **1956**, 1600—1604; Fac. Sci. Lyon (Frankreich).

Polarographie von Phenylketonen. P. J. Elving und J. T. Leone[1] haben die bei der Polarographie von Phenylketonen beobachteten zusätzlichen Stufen näher untersucht, die sowohl vor als auch nach der eigentlichen Reduktionsstufe auftreten und dabei durch systematische Messungen mit mehr oder weniger lange UV-bestrahlten Lösungen von Propiophenon in 95%igem Alkohol die Vorstufe als einen Alterungseffekt durch Lichteinfluß geklärt. Eine „Nach"-Stufe ist auf einen Acetaldehydgehalt zurückzuführen. Untersucht werden je 5 ml der $5 \cdot 10^{-3}$ m im Eisbad bestrahlten Lösungen nach Verdünnen mit 45 ml Ammoniakpufferlösung (p_H 8,9) an der Quecksilbertropfelektrode ($m = 0.95$—$1{,}17$ mg/sec, $t = 5{,}97$ bis $5{,}48$ sec, in Wasser bei offenem Stromkreis, 60 cm Hg-Säule, bei 25° C). Die Vorstufe bei $E^1/_2 \cong -1{,}0$ V wächst proportional mit der Bestrahlung, die Ketonreduktionsstufe bleibt davon unberührt. Auch die Vorstufe ist eine Diffusionsstromstufe, sie wird durch Natriumhydrogensulfit unterdrückt. Sie wird zurückgeführt auf die Entstehung eines Oxydationsprodukts des Alkohols, dessen Bildung durch das Keton katalysiert wird, doch entsteht kein Peroxyd. K. Cruse

Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse. F. Feigl, V. Gentil und C. Stark-Mayer[2] haben zum Nachweis von *Anthrachinonsulfosäuren, sekundärer Alkohole, von Bernsteinsäure und Succinimid, von 1,2-Diketonen, α-Alanin (zur Unterscheidung von β-Alanin), Chloranil (zur Unterscheidung von Bromanil) und Naphthalin* folgende Verfahren ausgearbeitet, die in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ausführbar sind. — *Der Nachweis von Anthrachinonsulfosäuren* beruht auf der Synthese von Polyhydroxyanthrachinonen. Eine minimale Menge der festen Probe oder 1 Tr. ihrer wäßrigen Lösung wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte nach Zugabe eines Tropfens einer Lösung von 1 g Natriumnitrat in 10 ml 20%iger Natronlauge zur Trockne verdampft und anschließend einige Minuten auf 160—180° C erhitzt (Heizplatte). Je nach der Menge an Anthrachinonsulfosäure nimmt die Salzmasse eine mehr oder weniger intensive, rotviolette Farbe an. Die Erfassungsgrenze beträgt 2 μg Anthrachinon-2-sulfosäure. — *Zum Nachweis sekundärer Alkoholgruppen* wird die bereits früher beschriebene Redoxreaktion mit geschmolzenem Schwefel[3] empfohlen. Eine kleine Menge der festen Probe oder 1 Tr. ihrer Lösung in Alkohol, Äther usw. wird in einer Mikroeprouvette mit 1 Tr. einer 2%igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff versetzt. Man verdampft das Lösungsmittel, legt auf das offene Ende der Mikroeprouvette eine Scheibe feuchtes Bleiacetatpapier und taucht das Reaktionsgefäß in ein auf 150°C erwärmtes Glycerinbad. Bei Anwesenheit von Verbindungen mit sekundären Alkoholgruppen entsteht auf dem Papier innerhalb 2—3 min (gegebenenfalls bei Steigerung der Temperatur auf 180° C) ein schwarzer oder brauner Fleck von Bleisulfid. Nach diesem Verfahren sind nachweisbar: 10 μg *Benzoin* (erhitzt auf 135—145° C), 20 μg *Benzoinoxim* (150—160° C), 50 μg *Furoin* (135—150° C), 20 μg *Xanthydrol* (155° C), 2 μg *Codein* (154—160° C), 50 μg *Chloromycetin* (175° C), 200 μg *Ephedrinhydrochlorid* (180° C), 200 μg *Menthol* (200° C), 25 μg *Cholesterin* (180° C), 100 μg *Cholsäure* (180° C), 40 μg *Borneol* (200—210° C), *Cyclohexanol* (180° C), *Cinchonin* (180—190° C), *Morphin* (180—190° C), *Adrenalin* (170° C) und *Tropin* (150—155° C). — *Der Nachweis von Bernsteinsäure und Succinimid* beruht auf der Bildung von Pyrrol durch Zinkstaubdestillation in Gegenwart von Ammoniumchlorid. In einer Mikroeprouvette wird 1 Tr. der Probelösung oder ein wenig der festen Substanz mit 1 Tr. 0,5%iger Ammoniumchlorid-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 782—784 (1957). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 341—353. Lab. Prod. Mineral, Minist. da Agricult. Rio de Janeiro (Brasilien).

[3] Feigl, F., und C. Stark: Analyt. Chemistry **27**, 1838 (1955); vgl. diese Z. **152**, 360 (1956).

lösung und einigen mg Zinkstaub zur Trockne verdampft. Man bedeckt das offene Ende der Eprouvette mit einer kleinen Scheibe Filterpapier, die mit 1 Tr. einer 5%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 20%iger benzolischer Lösung von Trichloressigsäure befeuchtet wird und erhitzt den Boden der Eprouvette mittels einer Mikroflamme kräftig etwa 1 min. Je nach der Menge Bernsteinsäure oder Succinimid entsteht auf dem Papier ein rotvioletter oder rosa Fleck mit einer Erfassungsgrenze von 2,5 μg Succinimid oder 5 μg Bernsteinsäure. — *Dem Nachweis von 1,2-Diketonen* liegt die sog. „Benzilsäureumlagerung" zugrunde. Eine kleine Menge der Probe oder der Trockenrückstand einer Lösung wird in einer Mikroeprouvette mit 1 Tr. 1 n Natronlauge zur Trockne eingedampft. Man gibt 1 Tr. konz. Salzsäure hinzu und verdampft erneut zur Trockne. Der Rückstand wird mit 1 Tr. 2%iger Uranylnitratlösung und 5 Tr. einer gesättigten benzolischen Lösung von Rhodamin B geschüttelt. Bei positivem Ausfall der Reaktion nimmt die Benzolschicht eine rote Farbe an und fluoresciert im UV-Licht orangefarben. (Erfassungsgrenze 1 μg *Diacetyl* bzw. (2,5 μg *Benzil*). Das beschriebene Verfahren kann bei Anwesenheit saurer, benzollöslicher organischer Verbindungen sowie aromatischer Aldehyde nicht angewendet werden. — *Nachweis von α-Alanin.* α-Alanin spaltet im Gegensatz zur β-Verbindung beim Erwärmen mit Alkalihypobromit Acetaldehyd ab, der mit Nitroprussidnatrium und Morpholin nachgewiesen wird. In einer Mikroeprouvette wird 1 Tropfen der wäßrigen Probelösung mit 1 Tropfen einer frisch bereiteten Natriumhypobromitlösung versetzt und im siedenden Wasserbad erwärmt. Auf das offene Ende der Proberöhre wird ein Scheibchen Filtrierpapier gelegt, das mit 1 Tropfen einer frisch bereiteten Mischung von 5%iger Nitroprussidnatriumlösung mit einer 20%igen wäßrigen Lösung von Morpholin befeuchtet ist. Je nach der Menge α-Alanin entsteht sofort oder innerhalb 1—3 min ein mehr oder weniger intensiv blauer Fleck. (Erfassungsgrenze 15 μg α-Alanin). — *Der Nachweis von Chloranil* beruht auf dem Verhalten zu Pyrrol. Man bringt 1 Tropfen der ätherischen oder benzolischen Probelösung auf eine mit Bleistift vermerkte Stelle des Filterpapiers und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Hierauf wird mit 1 Tropfen einer frisch bereiteten ätherischen oder benzolischen Pyrrollösung angetüpfelt. Je nach der Menge an Chloranil hinterbleibt nach dem Trocknen ein mehr oder weniger intensiv blauer Fleck, umgeben von einem blauen Kreis (bei Bromanil wird der zunächst rote Tüpfelfleck farblos) (Erfassungsgrenze 2 μg Chloranil). — *Der Nachweis von Naphthalin* beruht auf der Bildung einer farbigen Additionsverbindung mit Chloranil. In die Hülse des in der Tüpfelanalyse verwendeten Gasabsorptionsapparates wird eine kleine Menge der festen Probe gebracht oder 1 Tropfen ihrer ätherischen Lösung verdampft. Auf den Knopf des Verschlußstückes bringt man 1 Tropfen einer gesättigten Lösung von Chloranil in Petroläther oder Benzol, verdampft das Lösungsmittel und taucht den verschlossenen Apparat in auf etwa 40° C erwärmtes Wasser. Man steigert die Temperatur auf 50—60° C. Bei Anwesenheit von Naphthalin nimmt der hellgelbe Belag am Knopf des Verschlußstückes eine ziegelrote Farbe an (Erfassungsgrenze 25 μg Naphthalin). Sublimierbare Phenole und Amine liefern unter den angegebenen Bedingungen gleichfalls mit Chloranil farbige Reaktionsprodukte. K. Machner

Die IR-Analyse von Terphenylisomeren führen E. L. Colichman, R. F. Fish und G. O. Bjarke[1] nach der KBr-Preßmethode durch, nachdem die Isomeren von Begleitstoffen durch Mikrodestillation abgetrennt sind. Bei der Bestimmung des Gehaltes an unzersetzten Isomeren in Proben, die mit ionisierenden Strahlen (1 MeV-Elektronenstrahl oder Reaktor) behandelt sind, beträgt die spektrometrische

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 250—258 (1957). North American Aviation, Canoga Park, Calif. (USA).

Genauigkeit 1%, die Genauigkeit der gesamten Analyse 3%; der Substanzbedarf ist klein. — Die Isomeren werden von den entstandenen höheren Polymeren durch Mikrovakuumdestillation abgetrennt. 25—50 mg Probe werden in einem abgeschmolzenen, abgewinkelten Glasrohr aus einem Ofen destilliert (0,01 Torr, 115° C für m-T.; 0,01 Torr, 160° C für p-T.; 0,001 Torr, 100° C für o-T.). Dabei werden 97% der Isomeren in 95%iger Reinheit erhalten. 2 mg des Destillats werden in CCl_4-Lösung mit KBr (400 mg) zur Trockne verrieben und in einen Metallring zu Tabletten gepreßt (0,05 Torr, $^1/_2$ Std, 7 t/cm^2). Preßform und -methode werden näher beschrieben. KBr wird in genügender Feinheit durch Fällung einer gesättigten, wäßrigen Lösung mit Aceton und Vakuumtrocknung erhalten. Die Absorptionsbanden bei 12,8 μ (o-T.), 9,75 μ (m-T.) und 11,92 μ (p-T.) werden zur Analyse der Einzelkomponenten und ihrer Gemische (mit Ausnahme der Kombination m/p-Isomer) benutzt. Die Eichkurven sind weitgehend linear, wenn gegen ein Leerfenster kompensiert wird, der Untergrund schwankt zwischen 80 und 90%, die Teilchen größe der Proben wurde röntgenographisch zu $< 1\,\mu$ bestimmt. Die Analysenergebnisse werden durch UV-Analyse bestätigt, jedoch stören hier Beimengen von höheren, Polymeren wesentlich stärker. G. Bergmann

Isomere 4-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazole, die sich dadurch unterscheiden, daß sie entweder in Stellung 1 (NH-Gruppe) oder an der NH_2-Gruppe am C_5 substituiert sind, werden, wie E. Lieber, C. N. Ramachandra Rao u. T. S. Chao[1] berichten, zweckmäßig durch Titration in nichtwäßriger Lösung bestimmt. So wird das saure Isomere (mit freier NH-Gruppe im Triazolring) in Dimethylformamid mit Natriummethylat und Azoviolett als Indicator titriert. Das basische Isomere (mit freier NH_2-Gruppe am C_5) wird in üblicher Weise mit Perchlorsäure in Eisessig gegen Methylviolett bestimmt. — *Titration des sauren Isomeren.* Eine Probe von 0,15—0,25 g wird in Dimethylformamid, das über Calciumhydrid getrocknet worden ist, gelöst und mit Natriummethylatlösung titriert. Letztere stellt man durch Lösen von Natriummethylat in Methanol und Verdünnen mit Benzol her. Die Endpunktsbestimmung erfolgt visuell mit Azoviolett als Indicator (gesättigte Lösung in Benzol) oder auch potentiometrisch. G. Kainz

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Zur Prüfung von Gummistopfen für Infusions- und Ampullenflaschen auf Beständigkeit gegen wäßrige Lösungen haben K. G. Krebs und W. Wetzel[2] im Anschluß an eine frühere Mitteilung[3] eine Vorschrift ausgearbeitet, die zur Ergänzung der Bestimmungen des Normblattes DIN 58360 empfohlen wird. Unter Beständigkeit gegen wäßrige Lösungen wird nach dieser Vorschrift die Widerstandsfähigkeit gegen Natriumphosphat-Citronensäure-Pufferlösungen bei einer Temperatur von 120° C und einer Einwirkungszeit von 1 Std verstanden (werden bei der Sterilisation höhere Temperaturen angewandt, so ist die Prüftemperatur entsprechend heraufzusetzen). Als Maß für die Beurteilung der Stopfen werden bei dieser Prüfung herangezogen: Klebrigkeit des Stopfens, Verfärbung der Lösung, Trübung der Lösung (ein brauchbarer Gummistopfen sollte im p_H-Bereich 3—8

[1] Analyt. Chemistry **29**, 932—933 (1957). Univ. Chicago, Ill.; Univ. Lafayette, Ind.; Archer-Daniels Midland Co., Minneapolis, Minn. (USA).

[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **97**, 510—511 (1957). Univ.-Apoth. Tübingen.

[3] Dtsch. Apotheker-Ztg. **97**, 358 (1957).

keine Trübstoffe abgeben), Entwicklung flüchtiger Sulfide und der Sulfidgehalt der Lösung (wegen der toxikologischen Bedeutung der Sulfide). — *Ausführung.* Vier 100 ml-Einheitsbrutflaschen aus Geräteglas werden mit 50 ml Natriumphosphat-Citronensäure-Pufferlösungen nach SÖRENSEN beschickt (die Pufferlösungen haben die p_H-Werte 3, 5, 7,3 und 8,7). Man gibt in jede Flasche die vorbereitete Gummiprobe (Zur Prüfung der Gummistopfen für Infusionsflaschen wird 1 Stopfen mit Wasser und Bürste gereinigt und in 16 Teile von etwa gleicher Größe zerschnitten. Gummistopfen für Ampullenflaschen werden in etwa 4 gleich große Teile zerlegt. Lackierte Stopfen dürfen nicht zerschnitten werden. Bei ihrer Untersuchung werden ein oder mehrere Stopfen mit einer Oberfläche von etwa 20 cm^2 für jede Probe verwendet), bedeckt die Flaschenöffnungen mit einer Kristallisierschale (⌀ 50 mm), in die ein Blatt Bleiacetatpapier eingelegt ist und erhitzt die Probe 1 Std im Autoklaven bei 120° C. Nach dem Abkühlen wird ausgewertet. Die Prüfung auf Trübstoffe erfolgt gegen einen schwarzen Hintergrund bei seitlicher Beleuchtung. Für die Prüfung auf flüchtige Sulfide wird eine Vergleichsskala von Bleiacetatpapier angelegt (in einem Gemisch aus 25 ml 0,1 m Citronensäure und 25 ml 0,2 m Na_2HPO_4-Lösung werden 0,5, 0,25, 0,125 und 0,06 mg kristallisiertes Na_2S gelöst, die erhaltenen Lösungen wie im Hauptversuch autoklaviert). Eine mäßig bräunliche Verfärbung braucht nicht beanstandet zu werden. Die höchstzulässige Schwärzung wird unter den angegebenen Versuchsbedingungen von einer Lösung hervorgerufen, die 0,125 mg Natriumsulfid in 50 ml Pufferlösung (p_H 5) enthält. Auf lösliche Sulfide wird durch Zugabe von ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung geprüft (es darf keine Violettfärbung auftreten). Gummistopfen, die im p_H-Bereich der zu sterilisierenden Lösung Trübstoffe, Farbstoffe oder unzulässige Mengen Sulfid abgeben, sind als unbrauchbar zu bezeichnen. K. MACHNER

Als Anwendungsbeispiele der Amperometrie in der Arzneimittelanalyse gibt G. BOZSAI[1] folgende *Vorschriften:* Zur Bestimmung von organisch oder anorganisch gebundenem *Arsen* wird As^{III} zu As^{V} oxydiert und das überschüssige Dichromat an der rotierenden Platinelektrode bei + 1,0 V mit Fe^{II}-Lösung amperometriert. Bei von organischen Stoffen freien Proben kann eine 150—300 μg As entsprechende Menge nach Verdünnen mit 25 ml Wasser und Zugabe von 3 ml 50%iger Schwefelsäure und 10 ml 0,001 n Kaliumdichromatlösung nach 10 min direkt mit 0,006 n Lösung von Mohrschem Salz (300 ml 50%ige Schwefelsäure je Liter enthaltend) titriert werden. Zur Bestimmung von organisch gebundenem Arsen oder bei Gegenwart organischer Stoffe muß zunächst die organische Substanz nach E. SCHULEK und P. v. VILLECZ[2] zerstört werden und danach das entstandene As^{V} erst vollständig in der schwefelsauren Lösung 10 min mit 0,05—0,1 g Hydrazinsulfat reduziert werden, bevor die Dichromatzugabe erfolgen kann. — Ein *Chloridgehalt* von Alkaloidsalzen läßt sich amperometrisch bei 0 V ermitteln, wenn eine 10—20 mg Cl^- enthaltende Probemenge (1—5 mg Cl^- bei der Mikrobestimmung) mit 10 ml Wasser, 10 ml 25%iger Salpetersäure, 5 ml 1%iger Gelatinelösung und 30 ml Aceton vermischt mit 0,01 n Silbernitratlösung titriert wird. Die Fehlergrenze liegt bei ± 1,5%. Amidopyrin, Antipyrin, Salicylsäure und Digitalispulver stören diese Analyse nicht, die Volhardsche Titration ist neben diesen Stoffen nicht möglich. — Zur Bestimmung von *Zink* in Streupulvern mit Talkum und Bolus alba kann der 10—20 mg Zn äquivalente wäßrige Auszug, mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure und 2 g Ammoniumphosphat versetzt, bei + 0,8 V mit 0,025 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung amperometriert werden. ZnO muß erst in 10%iger Schwefelsäure gelöst, Wismut muß zuvor abgetrennt werden. Die 100—200 mg ZnO entsprechende

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 265—272 (1956). Landesinst. Hygiene, Budapest.
[2] Diese Z. **76**, 81 (1929).

Pulvermenge wird dann zunächst in 10%iger Schwefelsäure gelöst und ein aliquoter Teil mit 10%igem Ammoniak gefällt. — Der Wert der Amperometrie zum Studium von Oxydationsprozessen wird am Beispiel *Phenetidin* erläutert.

K. Cruse

Die komplexometrische Bestimmung des Zinks, Bleis und Quecksilbers in offizinellen Salben hat B. Schmitz[1] ausgeführt. Der Verf. berichtet, daß die komplexometrischen Bestimmungen von den organischen Stoffen, die als Salbengrundlage dienen (Ungt. emulsificans, Ungt. Alkoholicum Lanae usw.), nicht beeinflußt werden und schlägt deshalb vor, die komplexometrischen Metallbestimmungen in ein neues Arzneibuch aufzunehmen. Die *Zinkbestimmung* kann in Pasta Zinci und in Pasta Zinci salicylata sowie in Pasta Zinci mollis DRF, Ungt. Zinci DAB 6, Oleum Zinci Erg.-B. 6, Zinc. oxydat. c. Vaselin. 1+1 und Gelatina Zinci DAB 6 erfolgreich ausgeführt werden, und zwar durch direkte Titration mit ÄDTA und Eriochromschwarz T als Indicator. Vorhandene Fremdmetalle maskiert man mit Ammoniumfluorid. Die Salbe wird in Chloroform und Salzsäure gelöst. Die *Bleibestimmung* kann in Emplastrum Lithargyri DAB. 6, Ungt. diachylon DAB. 6, Ungt. Plumbi DAB. 6 und Ungt. Cerussae DAB. 6 durch Rücktitration eines ÄDTA-Überschusses beim p_H-Wert 10 mit Zinksulfatlösung vorgenommen werden. Die *Quecksilberbestimmung* läßt sich bei Ungt. Hydrargyri album DAB. 6, Ungt. Hydrargyri flavum DAB. 6, Ungt. Hydrargyri rubrum DAB. 6 und bei Hydrarg. praecipitat. album c. Vaselin. alb. 1+1 ausführen, indem man zur mit ÄDTA-Lösung austitrierten Quecksilbersalzlösung (Rücktitrationsmethode) Kaliumjodid gibt, wobei unter Bildung von K_2HgJ_4 die dem Quecksilber äquivalente Menge ÄDTA frei wird, das mit Zinksalzlösung titriert werden kann. Der Verf. gibt für die angeführten pharmazeutischen Präparate sehr genaue und ausführliche Arbeitsvorschriften an.

Klaus Brodersen

Über die Bestimmung von Chlorkresol berichtet W. T. Wing[2] im Rahmen einer Untersuchung über die Absorption von Chlorkresol durch Gummiverschlußkappen von Injektionsflüssigkeiten. Zur Bestimmung wird wie bei der analogen Untersuchung über die Phenolabsorption die Blaufärbung mit dem Reagens nach Folin-Ciocalteu verwendet. Man eicht von 0,032—0,32 mg Chlorkresol. Zu je 4 ml Chlorkresollösung gibt man 0,6 ml Folin-Ciocalteu-Reagens und 1 ml 25%ige Natriumcarbonatlösung. Anschließend erhitzt man 15 min im Wasserbad bei 37° C und mißt die Extinktion bei 608 mμ. Bezüglich der Kinetik der Absorption sowie deren Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gummis sei auf die Originale verwiesen[3].

K. Gassner

Einfache und genaue Schnellmethoden zur Bestimmung von Sulfonamiden, die mit Silbernitrat unlösliche Salze bilden, empfiehlt L. Kum-Tatt[4]. Es handelt sich um Modifikationen bekannter Verfahren. — *Direkte titrimetische Bestimmung.* Man löst etwa 200 mg des Analysenmaterials in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben unter Erwärmen in 50 ml Aceton, gibt 1 ml 0,5%ige Natriumdichromatlösung und etwa 1 g Magnesiumoxyd zu und titriert mit 0,05 n Silbernitratlösung bis zum Auftreten einer beständigen Rotfärbung. Mit den Reagentien wird ein Blindversuch durchgeführt. *Gravimetrische Bestimmung* und *Rücktitration.* Man löst etwa 200 mg Substanz unter Erwärmen in 25 ml Aceton, gibt 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung zu und erwärmt 30 min auf dem Wasserbad. Dann filtriert man den Niederschlag ab

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1957**, 399—403. Andreae-Noris-Zahn A. G., Frankfurt/M.

[2] J. Pharmacy Pharmacol. 8, 734—737 (1956). Gener. Hosp., Newcastle (England).

[3] Wing, W. T.: J. Pharmacy Pharmacol. 7, 649 (1955); 8, 738—744 (1956).

[4] Analyst 82, 185—188 (1957). Government Chem. Dept., Singapore.

und trocknet ihn nach gründlichem Waschen mit dest. Wasser bis zur Gewichtskonstanz. Filtrat und Waschwasser versetzt man mit 4 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und 10 ml 10%iger Salpetersäure und titriert den Silberüberschuß mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung zurück. Der Fehler beträgt bei den drei Verfahren höchstens ± 1%. K. Söllner

Anthrachinon-Bestimmung in Drogen. Mit der Aufstellung einer geeigneten Eichkurve nach der sog. Eisessigmethode[1] beschäftigt sich H. Auterhoff[2]. Da die Aufstellung einer exakten Eichkurve mit Anthrachinonderivaten schwierig ist, verwendet er $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, dessen Absorptionsmaximum sich weitgehend mit dem der bisher verwendeten alkalischen Istizinlösung deckt. Eine 1,00%ige Lösung von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in Wasser entspricht 0,36 mg Istizin in 100 ml Wasser.

Eva Neuhaus

2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidin reagiert über seine primäre Aminogruppe mit Ninhydrin zu einem rotvioletten Farbstoff, der bereits von C. W. Pifer und E. G. Wollish[3] zur colorimetrischen Bestimmung dieser Verbindung verwandt worden ist. S. Mizukami, T. Amano und S. Sakamoto[4] verbessern diese Methode. Sie benutzen ein braunes Gefäß, um den Einfluß des Lichtes auszuschalten und eine Pufferlösung (p_H 4), um den p_H-Wert der Probe konstant zu halten. Die Lösung der Probe läßt man mit 1%iger Ninhydrinlösung in Gegenwart von Pyridin reagieren und erwärmt das Gemisch dabei 30 min auf dem siedenden Wasserbad. Die gebildete violette Lösung wird bei 570 mμ colorimetriert. 2-Methyl-4-amino-5-acetamidomethylpyrimidin, Natriumacetat und Natriumchlorid stören die Bestimmung nicht. Ammoniak und Ammoniumionen beeinflussen zwar das Ergebnis, sie können jedoch bei niederem Druck entfernt werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 2%. Eva Neuhaus

Die Identifizierung von Glucosulfonum *(p,p'-Diaminodiphenylsulfon-N,N'-didextrose-Natriumsulfat)* gelingt nach H. de Vries[5] durch folgende Reaktionen: 1. Die 40%ige Ampullenlösung gibt bei Zusatz von Methanol einen Niederschlag, der jedoch nach dem Trocknen keinen eindeutigen Schmelzpunkt ergibt. 2. Fehling-Reagens wird beim Erwärmen rasch reduziert. 3. Bariumnitrat gibt positive Sulfatreaktion. 4. Jodlösung wird sowohl in saurem als auch in neutralem Milieu entfärbt. 5. Die Reaktion auf primäres Amin mit β-Naphthol und Natriumnitrit verläuft positiv. 6. Mit Phenylhydrazin entsteht Glucosazon. 7. Identifizierung als 4,4'-Diaminodiphenylsulfon: Man versetzt 5 ml der 40%igen Lösung mit 10 ml Wasser, 1 ml 4 n Natronlauge und 10 ml 0,5 n Bariumnitratlösung, erwärmt und filtriert. Dann fällt man mit 10 ml verd. Schwefelsäure das überschüssige Ba aus, filtriert ab und gibt Natronlauge bis zur Bildung eines weißen Niederschlages zu. Dieser wird abfiltriert, gründlich ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit Natronlauge gefällt. Den abfiltrierten Niederschlag wäscht man chlorid- und alkalifrei, löst ihn in 96%igem Äthanol, filtriert nach Zusatz von etwas Aktivkohle und läßt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunsten. Das auskristallisierte 4,4'- Diaminodiphenylsulfon muß den Schmelzpunkt 173—174° C zeigen.

K. Söllner

---

[1] Auterhoff, H.: Dtsch. Apotheker-Ztg. **91**, 415 (1951). Planta med. **1**, 97 (1953).

[2] Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. i. d. DDR (Arch. Pharmaz. **290**, H. 6) **27**, 81—82 (1957). Univ., Tübingen.

[3] J. Amer. Pharmac. Assoc. **40**, 612 (1951).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1082—1084 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Res. Lab., Shionogi & Co. Ltd., Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken. (Japan).

[5] Pharmac. Weekbl. **92**, 237—238 (1957) [Holländisch]. Lembaga Pharmacotherapie, Djakarta (Indonesien).